Über die Reduktion

von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre.

Von

Dr. Einar Sunde.

1906

Über die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnhalogenüre.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Einar Sunde

aus Drammen, Norwegen.

ACAD. LIBR. BAT. CIBL.

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1906

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545315_0062

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium A der Universität Christiania ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle dem hoch verehrten Vorstand des Laboratoriums, Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt, für sein freundliches Entgegenkommen und seine vielfache Anregung herzlich zu danken.

EINLEITUNG.

Im Jahre 1904 haben H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen [1] unter dem gleichen Titel, den diese Arbeit trägt, eine Abhandlung veröffentlicht, an welche die vorliegende Untersuchung anknüpft. In jener Arbeit wurden die Gesetze studiert, nach welchen die bekannte Reduktion von Nitrokörpern durch Zinnchlorür und Salzsäure, resp. Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure verläuft. Die genannten Autoren gelangten zu folgendem Resultate :

1. Bei konstant gehaltener Konzentration der Salzsäure, resp. Bromwasserstoffsäure verläuft die Reaktion zwischen dem Nitrokörper und dem Zinnhalogenür als Reaktion zweiter Ordnung.

2. Wird die Konzentration des Säurezusatzes geändert, so ändert sich auch die Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar besteht angenähert Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration.

3. Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure bewirken die Reduktion eines Nitrokörpers ungefähr achtmal so schnell wie Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure von derselben Konzentration.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 435 (1904).

Aus diesen Beobachtungen ließ sich ableiten, daß die experimentell festgestellte Geschwindigkeit die Geschwindigkeit des Übergangs des Nitrokörpers in einen Nitrosokörper ist, welches die erste Phase der Reduktion darstellt. Der weitere Übergang des Nitrosokörpers in die Hydroxylamin- und schließlich in die Amidoverbindungen muß mit einer im Verhältnis zur Geschwindigkeit der ersten Reaktionsphase unendlich großen Geschwindigkeit verlaufen. Weiter läßt sich der Schluß ziehen, daß nicht, wie bis dahin angenommen wurde, das Stannoion das Wirksame bei der Reduktion ist, sondern komplexe Verbindungen $SnCl_3H$ oder $SnBr_3H$, resp. die Anionen $SnCl_3'$ und $SnBr_3'$.

Die Untersuchungen, deren Resultate hier mitgeteilt werden sollen, wurden zuerst in der Absicht begonnen, die oben aufgezählten Gesetzmäßigkeiten an einer noch größeren Anzahl von Nitrokörpern zu prüfen. So wurden zunächst m- und o-Nitrophenol untersucht, um die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Körper mit dem des früher bearbeiteten p-Nitrophenols vergleichen zu können, dann o- und p-Nitrobenzolsulfosäure, da vorher nur die m-Verbindung untersucht worden war, endlich o- und m-Nitrobenzaldehyd.

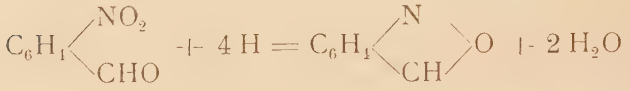
Die beiden Nitrophenole und der m-Nitrobenzaldehyd zeigten ein völlig normales Verhalten. Die beiden Nitrobenzolsulfosäuren erwiesen sich insofern abweichend, als bei stärkeren Salzsäurekonzentrationen der Zuwachs der Reduktionsgeschwindigkeiten viel größer war als dem Proportionalitätsgesetz ent-

spricht. Bei Säurekonzentrationen, die 1-norm. nicht übersteigen, war hingegen Proportionalität vorhanden. Es sei gleich bemerkt, daß es nicht gelungen ist, dieses abnorme Verhalten mit Sicherheit aufzuklären. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, sind weiter unten mitgeteilt. Es ist möglich, daß neben der Verbindung $SnCl_3H$ auch eine Verbindung $SnCl_4H_2$ in der stark salzsauren Lösung des Zinnchlorürs enthalten ist, wie ja auch S. W. Youny [1] eine solche annimmt, und daß diese die genannten Sulfosäuren mit viel größerer Geschwindigkeit reduziert, als die Verbindung $SnCl_3H$, während vielleicht bei den übrigen Nitrokörpern die Einwirkung der beiden Zinnchlorür-Salzsäureverbindungen mit ungefähr derselben Geschwindigkeit vor sich geht. Dies ist einstweilen nur Hypothese. Es sei übrigens darauf hingewiesen, daß auch die m-Nitrobenzolsulfosäure, wie in der Mitteilung von H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen [2] gezeigt wurde, das Proportionalitätsgesetz weniger scharf befolgt, als die übrigen dort behandelten Nitroverbindungen.

Auch der o-Nitrobenzaldehyd weist starke Abweichungen in derselben Richtung auf, wie weiter unten gezeigt wird. Aber dieser Stoff zeigt sich auch in anderer Hinsicht abnorm. Während nämlich bei allen übrigen untersuchten Nitrokörpern zur Reduktion einer Nitrogruppe drei Moleküle Zinnhalogenür verbraucht werden, reagiert o-Nitrobenzaldehyd nur

[1] Journ. Amer. Soc. **23,** 21 1900.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **48,** 435 (1904).

mit zwei Molekülen. Sind diese verbraucht, so geht die Einwirkung des dritten Moleküls Stannoverbindung nur äußerst langsam vor sich, wie besondere Versuche lehrten. Diese Erscheinung findet ihre Erklärung darin, daß o-Nitrobenzaldehyd nach der Gleichung :



in Anthranil übergeführt wird, einen Körper der nur schwierig von Stannoverbindungen weiter reduziert wird. Dieses Verhalten des o-Nitrobenzaldehyds spricht für das Reduktionsschema, wie es besonders Haber für die Reduktion der Nitrokörper aufgestellt hat, und für welches weiter unten noch ein anderer Beweis erbracht wird [1]. Die Reduktion soll danach in drei Stufen verlaufen :

1. $R.NO_2 \longrightarrow R.NO$
2. $R.NO \longrightarrow R.NHOH$
3. $R.NHOH \longrightarrow R.NH_2$.

Die Reduktion des o-Nitrobenzaldehyds zeigt nun, daß zunächst mit endlicher Geschwindigkeit derjenigen, die wirklich gemessen wird, ein Nitroso-

[1] Diese Beweisführungen für das Haber'sche Reduktionsschema haben nur Geltung für die Reduktion in saurer Lösung. Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei Anwendung alkalischer Reduktionsmittel an Stelle des Hydroxylaminderivats als Zwischenprodukt der Komplex R. N = auftreten kann.

körper entstehen muß. Dieses geht daraus hervor, daß die Reaktion in Bezug auf Nitrokörper und Zinnchlorür von zweiter Ordnung ist. Die Bildung des Anthranils, des Anhydrids des o-Hydroxylaminobenzaldehyds, beweist, daß der Nitrosokörper mit unendlich großer Geschwindigkeit in die Hydroxylaminverbindung übergeht. Diese geht nun mit einer Geschwindigkeit, welche die der weitern Reduktion übertrifft, in ihr Anhydrid über, das als ein handgreiflicher Beweis der Hydroxylaminzwischenstufe übrig bleibt.

Im weiteren Verlauf der Arbeit zeigte es sich, daß ein Teil der Salzsäure durch Metallchloride ersetzt werden kann, ohne daß die Reduktionsgeschwindigkeit der Nitrokörper eine merkliche Änderung erfährt. Wie aus den Tabellen 37 und 38 hervorgeht, ist die Reduktionsgeschwindigkeit der m-Nitrobenzolsulfosäure dieselbe, ob die Lösung 1-norm. an Salzsäure ist, oder 0,5-norm. an Salzsäure, 0,5-norm. an Chlornatrium. Man kann mit dem Salzsäuregehalt noch mehr herunter, mit dem Kochsalzgehalt entsprechend mehr in die Höhe gehen, ohne eine Änderung der Geschwindigkeit zu erzielen. Vermindert man freilich den Säuregehalt zu sehr, so tritt im Verlauf der Reduktion früher oder später eine Rotfärbung der Reaktionsflüssigkeit auf, die auf Bildung von Azoverbindungen deutet.

Wird an Stelle von Chlornatrium die äquivalente Menge Chlorbaryum zugesetzt, so wird dadurch an der Geschwindigkeit der Reduktion nichts geändert. Analoge Versuche mit o-Nitrobezaldehyd ergaben

gleichfalls, daß Ersatz von Salzsäure durch Chlornatrium keinen wesentlichen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, so daß man annehmen kann, daß hier ein allgemeines Gesetz vorliegt, dahin lautend, daß nicht die Konzentration der freien Säure, resp. der Wasserstoffionen, das Ausschlaggebende ist, sondern die Konzentration der Halogenionen. Dies tritt besonders deutlich in dem Verhalten des dritten Körpers, den ich in dieser Richtung untersucht habe, des o-Nitranilins, hervor. Bei dieser Verbindung wirkt nämlich ein Zusatz von Chlornatrium gleichfalls beschleunigend, aber nicht in demselben Maße, wie der entsprechende Salzsäurezusatz. Wie früher von H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen gezeigt wurde [1], folgt o-Nitranilin nicht dem Proportionalitätsgesetz, und als Grund hierfür ergab sich, daß die Einwirkung des Reduktionsmittels hauptsächlich an dem als salzsaures Salz vorhandenen Anteil des Nitrokörpers erfolgt. Indem Erhöhung der Salzsäurekonzentration die Hydrolyse des salzsauern o-Nitranilins zurückdrängt, wird gleichzeitig mit der Vergrößerung der Konzentration der komplexen Zinnverbindungen auch die aktive Menge des Nitrokörpers vergrößert; die Beschleunigung der Reaktion muß daher größer sein, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht. Chlornatrium aber kann die Hydrolyse des salzsauern o-Nitranilins nur unbedeutend beeinflussen; daher kann in diesem speziellen Falle die Beschleu-

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 435 (1904).

nigung der Reaktion durch Kochsalzzusatz nicht dieselbe sein, wie die durch Salzsäurezusatz.

Die Wirkung des Chlornatriums bei der Reduktion durch Zinnchlorür wird man sich so vorstellen dürfen, daß es ebenso wie Salzsäure mit Zinnchlorür zu einer komplexen Verbindung $SnCl_3Na$ zusammentreten kann; andere Chloride können analoge Verbindungen liefern, Baryumchlorid z. B. $(SnCl_3)_2Ba$. Das allen gemeinsame Wirksame ist das Jon $SnCl_3'$. Damit ist die in der früher erwähnten Mitteilung von H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen offengelassene Frage, ob die komplexe Verbindung als solche oder ihr Anion der aktive Stoff ist, beantwortet. Die Beobachtung, daß Metallchloride die Säure bei der Zinnchlorürreduktion ersetzen können ohne Herabminderung der Geschwindigkeit, ist vielleicht geeignet, sich bei solchen Reduktionsvorgängen, bei denen ein großer Säureüberschuß durch Nebenwirkungen schädlich wirkt, nützlich zu erweisen.

Im weitern Verlauf meiner Arbeit bin ich der Frage näher getreten, wie sich die Zwischenprodukte, die zwischen dem Ausgangskörper, der Nitroverbindung, und dem Endprodukt, der Aminoverbindung, liegen, gegen die sauere Reduktionsmischung verhalten. Schon in der Mitteilung von H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen[1] wurde das Verhalten von Chinonoxim und Nitrosodimethylanilin gegen Zinnchlorür und Salzsäure untersucht (Abschnitt C), und es ergab sich, daß diese beiden

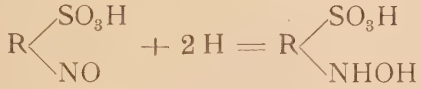
[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **48**, 435 (1904).

Verbindungen momentan in p-Amidophenol, resp. p-Amidodimethylanilin verwandelt werden. Daraus folgt, daß sowohl der Übergang der Nitrosoverbindung in die Hydroxylaminverbindung, wie die Reduktion der letztern zur Amidoverbindung mit unendlich großer Geschwindigkeit verlaufen müssen.

Ich habe nun gefunden, daß der Übergang von der Nitroso- zur Hydroxylaminverbindung auch in andern Fällen mit unmeßbar großer Geschwindigkeit erfolgt, so daß dies als ein allgemein auftretendes Phänomen betrachtet werden kann, daß aber die Weiterreduktion des Hydroxylaminderivats nicht immer, wie bei den oben erwähnten Beispielen, unendlich schnell vor sich geht. Vielmehr zeigte es sich, daß die drei Hydroxylaminobenzolsulfosäuren und die 1,2,4-Hydroxylaminotoluolsulfosäure mit meßbarer Geschwindigkeit weiter reduziert werden, wenn auch diese Geschwindigkeiten die des Übergangs von Nitro zu Nitroso weit übersteigen. Ich konnte nämlich durch Reduktion der Lösungen der Salze dieser Nitrosulfosäuren mit Zinkstaub und Essigsäure Lösungen der entsprechenden Hydroxylaminosulfosäuren erhalten, und die Konzentration letzterer Verbindungen konnte durch Eintragen der Lösungen in Jod-Jodkaliumlösungen und Zurücktitrieren des unveränderten Jods mit Thiosulfat bestimmt werden. Die Einwirkung des Jods verläuft nach der Gleichung:

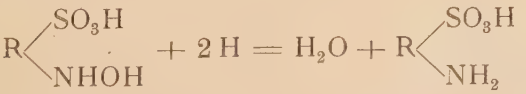
$$R\begin{cases}SO_3H\\NHOH\end{cases} + J_2 = 2\,HJ + R\begin{cases}SO_3H\\NO\end{cases}.$$

Zur Abstumpfung der freien Säuren ist es gut der Jod-Jodkaliumlösung Natriumacetat zuzusetzen. Werden die so dargestellten Lösungen von Nitrososulfosäuren mit stark angesäuerten Zinnchlorürlösungen versetzt, so verschwindet ihre intensiv grüne Farbe augenblicklich, und wird nun das Zinnchlorür mit Jodlösung zurücktitriert, was bei Anwesenheit von Salzsäure möglich ist, da dann das Jod nicht auf die Hydroxylaminverbindung einwirkt, so zeigt sich ein Zinnverbrauch an, der ziemlich genau der Reaktion :



entspricht. Wird nun die Lösung abermals in die mit Natriumacetat versetzte Jodlösung gebracht, so zeigt sich wieder ein Jodverbrauch, der der Rückoxydation zu Nitrosokörpern entspricht, und nach Entfernung des überschüssigen Jods ist auch wieder die grüne Farbe da. Damit ist wohl unzweifelhaft bewiesen, daß bei der momentanen Einwirkung von Zinnchlorür die betreffenden Nitrosokörper nur bis zu Hydroxylaminoverbindungen reduziert worden sind.

Die Reduktion der Hydroxylaminosulfosäuren zu den Aminoverbindungen hingegen :



st eine mit meßbarer Geschwindigkeit verlaufende iReaktion. Vermischt man die Lösungen der Hydroxyl

aminoverbindungen, die durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure aus den Lösungen der Nitrokörper erhalten werden, und deren Gehalt durch die oben erwähnte Behandlung mit Jod und Zurücktitrieren mit Thiosulfat bestimmt ist, mit einer Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure oder Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure, so geht die weitere Reduktion zwar schnell vor sich, immerhin kann aber die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen werden. Man titriert mit $^1/_{10}$-norm. Jodlösung, was ganz gut geht, wenn genügend Salzsäure vorhanden ist. Die umlagernde Wirkung der Salzsäure machte sich bei den untersuchten Stoffen nicht bemerkbar. Wie besondere Versuche ergeben haben, geht diese Umlagerung bei Zimmertemperatur so langsam vor sich, daß sie nicht störend wirkt.

Die Reduktion der Hydroxylaminokörper verläuft als Reaktion zweiter Ordnung, wenn die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure konstant gehalten wird. Wird die Säurekonzentration geändert, so ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert proportional damit. Zusatz von Chlornatrium, resp. Bromkalium wirkt angenähert ebenso stark, wie Erhöhung der Säurekonzentration. Wir dachten anfänglich, das Zinkacetat, das von der Darstellung her in den Lösungen der Hydroxylaminverbindungen enthalten ist, müßte einen Einfluß ausüben, da dieses einen Teil der Halogenwasserstoffsäure bindet, und wir haben daher jedesmal den Zinkgehalt bestimmt. Es zeigte sich aber, daß dies nicht der Fall ist, und gerade diese Beobachtung führte dazu, die Ersetz-

barkeit der Säuren durch Halogenmetall festzustellen. Wird an Stelle von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff Zinnbromür und Bromwasserstoff angewandt, so geht, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, die Reaktion schneller vor sich. Das Verhältnis, der mit Chlor- und Bromverbindungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten ist hier aber ein anderes als bei den Nitrokörpern. Während bei diesen das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ ungefähr 8 ist, ist es bei der Reduktion der Hydroxylaminderivate ungefähr 4. Es konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, ob das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ bei allen Hydroxylaminverbindungen konstant oder von der Natur derselben abhängig ist.

Hält man alles dieses zusammen, so sieht man, daß die Gesetze der Reduktion der N-Hydroxylaminderivate im Großen und Ganzen dieselben sind, wie die der Reduktion der Nitrokörper. Das reduzierende Agens ist, wie bei diesen, nicht das Zinnhalogenür selbst, sondern ein Jon $SnCl_3'$, resp. $SnBr_3'$. Deren Konzentration ist den Konzentrationen des Zinnhalogenürs und der Halogenionen proportional, und so kommt die Geschwindigkeitsgleichung zustande:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x)c,$$

worin a die Konzentration des Nitrokörpers, b die des Zinnhalogenürs und c die der Halogenionen bedeutet.

Durch die zuletzt besprochenen Versuchsergebnisse dürfte das oben gegebene dreistufige Reaktions-

schema vollständig bewiesen sein. Die intermediäre Bildung der Nitrosoverbindung (Reaktionsstufe 1) folgt aus der Kinetik der Reduktion der Nitrokörper, wie oben schon bei der Besprechung der Anthranilbildung auseinandergesetzt ist. Aus der Nitrosoverbindung entsteht mit unmeßbar großer Geschwindigkeit der Hydroxylaminkörper (Reaktionsstufe 2), der gefaßt und durch seine Oxydation zur Nitrosoverbindung nachgewiesen werden konnte, und der Hydroxylaminkörper geht endlich (Reaktionsstufe 3) in die Aminoverbindung über. Diese letzte Reaktion verläuft bei einigen Stoffen mit unendlich großer Geschwindigkeit, z. B. bei den Hydroxylaminabkömmlingen des p-Nitrosophenols oder des p-Nitrosodimethylanilins, bei andern, wie bei den von mir untersuchten Hydroxylaminosulfosäuren, geht sie hingegen mit einer meßbaren Geschwindigkeit vor sich, die aber beträchtlich größer ist, als die Geschwindigkeit der ersten Reaktionsstufe.

EXPERIMENTELLER TEIL.

A. Reduktionsversuche mit Nitrokörpern.

Die hier mitgeteilten Versuche wurden in nahezu der gleichen Weise vorgenommen, wie die von H. Goldschmidt und K. Ingebrechtsen. Die Lösungen der Nitrokörper wurden durch Einwägen bereitet, die des Zinnchlorürs durch Abmessen der berechneten Menge einer Lösung von bekanntem Gehalt, die unter beständiger Kontrolle gehalten wurde. Erwies sich darin ein merklicher Rückgang des Zinntiters, so wurde sie durch eine neue ersetzt, denn ein größerer Zinnchloridgehalt wirkt auf die Reaktionsgeschwindigkeit verlangsamend ein. Die Salzsäure wurde in passender Weise auf beide Lösungen verteilt. Wenn die Lösungen im Thermostaten auf konstante Temperatur gebracht waren, wurden sie gemischt, und sofort wurde eine Probe entnommen, um den Zinngehalt zu kontrollieren. Der Salzsäuregehalt wurde jedesmal in einer Probe von 10 ccm durch Titration mit $^1/_{10}$ norm. Natronlauge und Phenolphtaleïn geprüft. Durch Abziehen der dem

Zinnchlorür entsprechenden Menge Natron ließ sich die Konzentration der freien Salzsäure finden. Die Reaktionsmischungen befanden sich stets unter einer Kohlensäureatmosphäre. Der Fortschritt der Reaktion wurde so bestimmt, daß die Einzelproben in eine abgemessene Menge $^1/_{10}$ norm. Jodlösung eingetragen und der Überschuß an Jod durch Zurücktitrieren mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung entfernt wurde. Die Berechnung erfolgte allgemein nach den beiden Gleichungen für die Reaktion zweiter Ordnung

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{a(a-x)} \text{ und}$$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{a-b} \left(\ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right)$$

a bedeutet die Konzentration des Nitrokörpers, b die des Zinnhalogenürs.

Die Versuchstemperatur war stets 25°.

1. m-Nitrophenol, $C_6H_4.\overset{1}{O}H.\overset{3}{N}O_2$.

Zur Anwendung kam ein völlig reines Präparat von Kahlbaum. Da m-Nitrophenol sich vor den übrigen Isomeren durch ziemliche Wasserlöslichkeit auszeichnet, so konnten größere Konzentrationen angewandt werden.

Tabelle 1.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 1.0 n. 12.5 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.0	2.00	23.00	1.31
5.3	5.05	19.95	1.43
7.5	6.75	18.25	1.48
21.7	12.85	12.15	1.46
25.6	13.94	11.06	1.46
46.2	17.18	7.82	1.43
93.9	20.35	4.65	1.40
117.5	21.05	3.95	1.36
145.0	21.70	3.30	1.36
		K im Mittel	1.41

Tabelle 2.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 1.0 n. 25 ccm brauchten 25.1 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
6.5	3.15	21.85	1.33
21.3	8.33	16.67	1.41
30.0	10.30	14.70	1.40
45.0	12.88	12.12	1.42
54.0	14.04	10.96	1.42
69.5	15.54	9.46	1.42
117.3	18.35	6.65	1.41
141.3	19.15	5.85	1.39
168.3	20.00	5.00	1.42
		K im Mittel	1.40

Tabelle 3.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm brauchten 25.07 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	CK
2.0	2.08	22.92	2.72
4.0	4.02	20.98	2.87
6.5	6.07	18.93	2.95
8.9	7.56	17.44	2.92
23.5	13.45	11.55	2.97
32.0	15.34	9.66	2.97
47.2	17.52	7.48	2.97
72.3	19.57	5.43	2.98
95.2	20.63	4.37	2.97
		CK im Mittel	2.92
		K	1.46

Mittelwert aus allen Versuchen mit m-Nitrophenol

K = 1.42.

2. o-Nitrophenol, $C_6H_4.\overset{1}{O}H.\overset{2}{N}O_2$.

Ein durch Wasserdampfdestillation gereinigtes Handelspräparat kam zur Anwendung. Die Untersuchung des Körpers ist insofern schwierig, als man nur sehr verdünnte Lösungen herstellen kann, und die Substanz die Neigung zeigt, aus der Lösung heraus an die kältern Teile des Gefäßes zu sublimieren.

Tabelle 4.

Nitrokörper = 0.00417 norm. $SnCl_2$ = 0.0125 n. HCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 12.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
16.7	1.00	11.50	1.25
25.0	1.36	11.14	1.17
40.1	2.10	10.40	1.21
64.0	3.20	9.30	1.29
88.7	4.10	8.40	1.32
		K im Mittel	1.25

Tabelle 5.

Nitrokörper = 0.00417 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 25.15 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
21.5	2.35	22.65	1.22
29.5	3.13	21.87	1.26
55.2	4.60	20.40	1.11
79.8	6.20	18.80	1.20
103.5	7.39	17.61	1.26
151.1	9.00	16.00	1.31
		K im Mittel	1.23

Tabelle 6.

Nitrokörper = 0,00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl — 1.0 n. 50 ccm brauchten 25.1 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
16.0	3.37	21.63	1.17
25.0	4.94	20.06	1.18
40.0	7.22	17.78	1.22
50.0	8.63	16.37	1.27
64.0	10.05	14.95	1.26
88.2	12.18	12.82	1.29
136.0	15.10	9.90	1.35
		K im Mittel	1.25

Tabelle 7.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 2.0 n. 50 ccm brauchten 25,05 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	CK
5.3	2.30	22.70	2.29
16.0	6.30	18.70	2.53
25.0	8.78	16.28	2.59
40.0	11.75	13.25	2.66
49.2	13.10	11.90	2.69
64.0	14.72	10.28	2.68
88.0	16.55	8.45	2.67
136.0	18.80	6.20	2.68
184.0	20.01	4.99	2.62
		CK im Mittel	2.60
			K = 1.30

Mittelwert aus allen Versuchen mit o-Nitrophenol

$$K = 1.26.$$

H. Goldschmidt und Ingebrechtsen [1] haben die Reduktionsgeschwindigkeit des p-Nitrophenols unter Anwendung von Zinnbromür und Bromwasserstoff zu 1.04 angegeben, woraus sich für die Reduktion mit den Chlorverbindungen 0.133 ergibt. Die Reduktionsgeschwindigkeiten der drei Nitrophenole stellen sich also folgendermaßen :

o-Nitrophenol 1.26
m-Nitrophenol 1.42
p-Nitrophenol 0.133.

Bei diesen drei Isomeren zeigt also die m-Verbindung die größte, die p-Verbindung die kleinste Geschwindigkeitskonstante.

3. o-Nitrobenzolsulfosäure,

$$C_6H_4\overset{1}{.}SO_3H\overset{2}{.}NO_2 \quad .$$

Das Kaliumsalz dieser Säure wurde nach der Methode von Blanksma unter Innehaltung der von Wohlfahrt [2] gegebenen Vorschrift aus o-Chlornitrobenzol dargestellt. Bei der Abmessung der Salzsäuremenge wurde darauf Rücksicht genommen, daß das Kaliumsalz, nicht die freie Säure zur Anwendung kam.

[1] Zeitschr. f. ph. Chemie **48,** 435 (1904).
[2] Journ. f. prakt. Chemie [2] **66,** 551 (1902).

Tabelle 8.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 1.0 n. 25 ccm brauchten 24.95 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	1.40	23.60	3.55
2.1	2.68	22.32	3.42
5.7	5.90	19.10	3.25
7.3	6.87	18.13	3.11
22.0	13.35	11.65	3.12
30.4	15.22	9.78	3.07
46.3	17.75	7.25	3.16
72.5	19.84	5.16	3.18
94.5	20.88	4.12	3.17
		K im Mittel	3.22

Tabelle 9.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 1.0 n. 12.5 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	2.34	22.66	3.10
3.5	6.68	18.32	3.13
5.1	8.77	16.23	3.18
19.9	16.75	8.25	3.06
24.5	17.80	7.20	3.03
29.0	18.63	6.37	3.03
44.4	20.47	4.53	3.06
71.3	22.01	2.99	3.10
93.2	22.65	2.35	3.10
		K im Mittel	3.09

Tabelle 10.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.10 norm. HCl = 1.0 n. 12.5 ccm brauchten 24.95 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	2.40	22.60	3.19
2.0	4.35	20.65	3.16
3.0	6.00	19.00	3.16
4.5	7.98	17.02	3.13
7.7	11.20	13.80	3.16
9.5	12.43	12.57	3.13
22.5	17.40	7.60	3.06
72.3	22.12	2.88	3.12
		K im Mittel	3.14

Tabelle 11.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 0.5 n. 25 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.5	1.63	23.37	1.67
6.0	3.71	21.29	1.74
8.0	4.72	20.28	1.74
22.5	9.93	15.07	1.75
26.5	10.89	14.11	1.75
31.8	12.04	12.96	1.75
46.6	14.38	10.62	1.74
54.5	15.38	9.62	1.76
71.5	16.85	8.15	1.73
		K im Mittel	1.74

Tabelle 12.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl — 1.5 norm. 25 ccm brauchten 25 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.6	3.00	22.00	5.10
2.6	4.55	20.45	5.12
3.5	5.80	19.20	5.17
6.00	8.40	16.60	5.05
8.2	10.23	14.77	5.06
23.0	16.65	8.35	5.17
27.1	17.65	7.35	5.31
		K im Mittel	5.14

Tabelle 13.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm brauchten 24.9 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
0.8	2.67	22.33	8.95
2.1	6.07	18.93	9.14
3.3	8.35	16.65	9.08
4.7	10.42	14.58	9.11
6.5	12.50	12.50	9.21
8.5	14.24	10.76	9.32
		K im Mittel	9.13

Als Mittel aus den Versuchen mit 1 norm. HCl ergibt sich

$$K = 3.15.$$

In dem Versuch mit 0.5 norm. Salzsäure läßt sich noch die Proportionalität zwischen Geschwindigkeit und Säurekonzentration erkennen, da sich aus dem Werte $K_{0.5} = 1.74$ für $K_{1.0}$ 3.48 berechnet. Bei 1.5 norm. Salzsäure wurde $K_{1.5} = 5.14$ gefunden, während 4.73 berechnet ist; also ist hier schon ein zu rasches Steigen der Konstante wahrnehmbar, obgleich die Abweichung noch nicht sehr groß ist. Hingegen ist der Wert $K_{2.0} = 9.13$ viel höher, als dem Proportionalitätsgesetz entspricht, das 6.3 verlangen würde. Die Versuche, diese Unregelmäßigkeit zu erklären, sollen bei Besprechung der p-Nitrobenzolsulfosäuren, die noch stärkere Unregelmäßigkeiten in derselben Richtung aufweist, eine Stelle finden.

4. p-Nitrobenzolsulfosäure,

$$C_6H_4\overset{1}{.}SO_3H\overset{4}{.}NO_2 .$$

Das Kaliumsalz dieser Säure wurde in analoger Weise, wie die o-Verbindung, aus p-Chlornitrobenzol nach Blanksma und Wohlfahrt dargestellt.

Tabelle 14.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	2.60	22.40	(6.95)
2.0	5.04	19.96	7.56
3.3	7.50	17.50	7.78
6.2	11.15	13.85	7.78
8.0	12.75	12.25	7.79
23.0	18.69	6.31	7.68
26.1	19.25	5.75	7.68
47.6	21.47	3.53	7.67
70.8	22.55	2.45	7.78
		K im Mittel	7.71

Tabelle 15.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm brauchten 12.49 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.5	1.75	10.75	7.82
4.6	2.85	9.65	7.71
19.0	6.90	5.60	7.78
23.7	7.56	4.94	7.75
44.0	9.25	3.25	7.77
67.7	10.18	2.32	7.82
		K im Mittel	7.77

Tabelle 16.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 0.5 n. 25 ccm. brauchten 24.95 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.0	2.78	22.22	3.75
3.9	4.81	20.19	3.65
8.4	8.47	16.53	3.65
10.0	9.52	15.48	3.68
24.1	14.76	10.24	3.58
28.5	15.80	9.20	3.61
32.3	16.44	8.56	3.46
48.0	18.48	6.52	3.54
56.0	19.27	5.73	3.60
		K im Mittel	3.63

Tabelle 17.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 1.5 n. 25 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	4.18	20.82	12.03
1.5	5.89	19.11	12.30
2.0	7.34	17.66	12.44
4.7	12.46	12.54	12.65
5.8	13.81	11.19	12.74
21.3	20.39	4.61	12.44
25.3	20.95	4.05	12.24
30.4	21.60	3.40	12.51
39.0	23.75	1.25	12.24
		K im Mittel	12.39

Tabelle 18.

Nitrokörper = 0.0167 norm. $SnCl_2$ = 0.05 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm brauchten 24.8 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
0.5	3.75	21.25	(21.13)
1.0	6.15	18.85	19.54
1.5	8.20	16.80	19.49
2.0	9.94	15.06	19.76
3.1	12.55	12.45	19.47
4.5	14.87	10.13	19.53
7.5	17.79	7.21	19.61
9.6	18.90	6.10	19.33
24.1	22.19	2.81	19.62
		K im Mittel	19.54

Aus den mit 1 norm. Salzsäure ausgeführten Versuchsreihen ergibt sich der Mittelwert

$$K = 7.74.$$

Früher [1] ist die Reduktionsgeschwindigkeit der m-Nitrobenzolsulfosäure zu 4.38 angegeben, und man kann nun die Reduktionsgeschwindigkeit aller drei Nitrobenzolsulfosäuren vergleichen:

o-Nitrobenzolsulfosäure 3.15
m-Nitrobenzolsulfosäure 4.38
p-Nitrobenzolsulfosäure 7.74.

Hier zeigt also die p-Verbindung die größte, die o-Verbindung die kleinste Geschwindigkeitskonstante.

[1] Zeitschr. f. ph. Chemie **48,** 435 (1904).

Wie aus den Tabellen 14—18 hervorgeht, entsprechen die bei verschiedenen Salzsäurekonzentrationen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten der p-Nitrobenzolsulfosäure nicht dem Proportionalitätsgesetz. Wenn man $K_{1.0} = 7.74$ zugrunde legt, so bleibt $K_{0.5} = 3.63$ etwas dagegen zurück, denn nach dem Proportionalitätsgesetz berechnet sich $K_{0.5} = 3.87$. Für 1.5 norm. Säure hat man $K_{1.5} = 12.39$ gegen 11.61 berechnet, und für 2 norm. Salzsäure ist $K_{2.0} = 19.54$ gegen 15.48 berechnet.

Was die Ursache dieser Unregelmäßigkeit betrifft, die sich nach den eben mitgeteilten Versuchen und der von Goldschmidt und Ingebrechtsen ausgeführten Untersuchung der m-Nitrobenzolsulfosäure bei allen drei Nitrobenzolsulfosäuren, wenn auch verschieden stark ausgeprägt findet, so wurde schon von den genannten Autoren darauf hingewiesen, daß die Sulfosäuren in den Reaktionsmischungen sowohl als Säureionen, wie auch als elektrisch neutrale Moleküle enthalten sind, und daß sie in diesen verschiedenen Zuständen verschiedene Reduktionsgeschwindigkeiten besitzen können. Wird die Salzsäurekonzentration verstärkt, so muß die Konzentration der undissociierten Moleküle steigen, und es war möglich, daß letztern die größte Reduktionsgeschwindigkeit zukäme. Da sich aber eine ähnliche Abweichung vom Proportionalitätsgesetz auch, wie später gezeigt wird, beim o-Nitrobenzaldehyd findet, bei dem doch von einer merklichen Ionisation kaum die Rede sein kann, so kann darin nicht die Ursache, wenigstens nicht die hauptsächliche Ursache der

Unregelmäßigkeit zu suchen sein. Immerhin habe ich einige Versuche ausgeführt, die über die Ionisation dieser Sulfosäuren einigen Aufschluß geben. Die Leitfähigkeit der m-Nitrobenzolsulfosäure ist bereits vor langer Zeit von Ostwald gemessen worden, und es hat sich gezeigt, daß die Säure weitgehend dissociiert ist. Ich habe die Stärke der drei Säuren durch Messung der Geschwindigkeit, mit welcher sie Methylformiat verseifen, bestimmt. Es hat sich dabei ergeben, daß alle drei Säuren weitgehend dissociiert sind und sich ungefähr wie Chlorwasserstoffsäure verhalten. Die Verseifungskonstante des Methylformiats mit 0.05 norm. Salzsäure wurde schon früher von H. Goldschmidt und seinen Schülern [1] bei 25° zu 0.00305 bestimmt. Ich habe Versuche mit 0.025 norm. Salzsäure angestellt und hierbei die Konstante zu 0.00152 gefunden. Zu den folgenden, bei 25° ausgeführten Versuchen wurden Lösungen der freien Sulfosäuren verwandt. Die der o- und p-Verbindung wurden durch Einwägung der krystallisierten Verbindungen dargestellt, die der m-Verbindung durch Versetzen der Lösung des Baryumsalzes mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure. In der folgenden Tabelle sind die Konzentrationen der Säuren C, die zugehörigen Verseifungskonstanten K und die für eine 0.05 norm. Lösung umgerechneten Konstanten $K_{0.05}$ zusammengestellt.

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **31,** 245 (1899).
Asriel, Dissertation, Heidelberg, 1901;
Keller, » » 1902.

Tabelle 19.

o-Nitrobenzolsulfosäure			m-Nitrobenzolsulfosäure			p-Nitrobenzolsulfosäure		
C	K	$K_{0\cdot05}$	C	K	$K_{0\cdot05}$	C	K	$K_{0\cdot05}$
0.02075	0.00133	0.00320	0.0235	0.00151	0.00327	0.02575	0.00149	0.00289
0.0415	0.00252	0.00304	0.0365	0.00237	0.00325	0.026	0.00145	0.00278
0.0432	0.00250	0.00289	0.0470	0.00292	0.00311	0.0515	0.00299	0.00290
0.0216								
+ 0.25								
Kalisalz	0.00138	0.00319	—	—	—	—	—	—

Die Säuren differieren nach diesen Versuchen nicht sehr voneinander und geben fast dieselbe Verseifungskonstante wie Salzsäure. Ich habe dann, um die freien Säuren, die etwas hygroskopisch sind, zu vermeiden, die Verseifung mit Lösungen der schön krystallisierenden Kaliumsalze, die mit der äquivalenten Menge Salzsäure versetzt waren, untersucht. Zur Verwendung kamen 0.05 und 0.025 norm. Lösungen :

Tabelle 20.

o-Nitrobenzolsulfosäure		m-Nitrobenzolsulfosäure		p-Nitrobenzolsulfosäure	
C	K	C	K	C	K
0.025	0.00151	0.025	0.00152	0.025	0.00152
0.025	0.00149	0.025	0.00151	0.05	0.00303
		0.05	0.00310		
		0.05	0.00306		

Hiernach verhalten sich die drei Säuren völlig gleich und stimmen auch hinsichtlich ihrer Stärke völlig mit Salzsäure überein. Dafür, daß sie weitgehend dissociiert sind, spricht der in Tabelle 19 angeführte Versuch mit o-Säure und zugesetztem Kaliumsalz, bei welchem eine verlangsamende Wirkung des Salzzusatzes nicht wahrnehmbar ist. Ein Aufschluß über die Ursache der Nichterfüllung des Proportionalitätsgesetzes ist durch diese Versuche nicht gewonnen worden.

5. m-Nitrobenzaldehyd, $C_6H_4.\overset{1}{C}HO.\overset{3}{N}O_2$.

Von dem m-Nitrobenzaldehyd seien zunächst einige Löslichkeitsbestimmungen mitgeteilt, die bei 25° ausgeführt wurden, um einerseits festzustellen, in welchen Konzentrationen der Stoff bei den Reduktionsversuchen zur Anwendung kommen könnte, anderseits, um einen eventuellen Einfluß von Fremdkörpern auf die Löslichkeit nachzuweisen. Die Bestimmungen wurden in üblicher Weise durch Rotierenlassen von Flaschen in einem auf 25° angeheitzten Thermostaten, Herauspipetieren der klaren Lösung und Analyse derselben mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zurücktitrieren mit Jodlösung ausgeführt. In der Tabelle 21 sind die erhaltenen Resultate aufgeführt. Die Löslichkeiten sind in g-Molekülen per Liter angegeben.

Tabelle 21.

Löslichkeit des m-Nitrobenzaldehyds in Wasser, Salzsäure und Chlorkaliumlösung bei 25°.

Zusatz	Löslichkeit	
—	0.01101	0.01075
—	0.01040	
—	0.01071	
—	0.01086	
1.0 norm. HCl	0.01200	0.01201
» » »	0.01199	
» » »	0.01204	
» » »	0.01200	
1.0 norm. KCl	0.01007	0.01021
» » »	0.01016	
» » »	0.01040	
2.0 norm. KCl	0.00938	0.00938
» » »	0.00937	
» » »	0.00941	

Die Löslichkeitsbestimmungen zeigen, daß m-Nitrobenzaldehyd in seiner Löslichkeit von Zusätzen nur wenig beeinflußt wird, und daß die Beeinflussung je nach der Natur des zugesetzten Stoffes in verschiedener Richtung gehen kann. Für das Reduktionsproblem erwiesen sich diese Versuche bedeutungslos.

In den folgenden Versuchsreihen sind die Resultate der Geschwindigkeitsmessungen enthalten.

Tabelle 22.

Nitrokörper = 0.00417 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
6.0	2.45	22.55	4.60
8.5	3.39	21.61	4.81
23.0	5.76	18.26	4.81
48.6	9.60	15.40	4.82
70.5	10.80	14.20	4.86
94.5	11.52	13.48	4.89
143.0	12.10	12.90	4.88
		K im Mittel	4.81

Tabelle 23.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 n. HCl = 1.0 n. 50 ccm brauchten 25.0 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
3.5	2.75	22.25	4.24
6.0	4.65	20.35	4.57
20.0	11.16	13.84	4.84
30.0	13.66	11.34	4.82
44.0	16.00	9.00	4.85
67.9	18.30	6.70	4.83
93.0	19.75	5.25	4.86
116.2	20.62	4.38	4.88
164.0	21.74	3.26	4.88
		K im Mittel	4.75

Tabelle 24.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 n. HCl = 2,0 n. 50 ccm brauchten 25.05 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.0	3.50	21.50	9.77
3.5	5.55	19.45	9.79
5.5	7.80	17.20	9.90
7.3	9.45	15.55	9.99
9.0	10.90	14.10	10.32
21.9	16.28	8.72	10.23
25.1	17.10	7.90	10.36
31.4	18.30	6.70	10.44
46.3	20.00	5.00	10.37
71.0	21.50	3.50	10.39
		K im Mittel	10.16

Tabelle 25.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 2.0 n. 50 ccm brauchten 25.05 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.0	3.47	21.53	9.67
3.0	4.90	20.05	9.88
5.5	7.87	17.13	10.03
7.9	10.02	14.98	10.17
22.7	16.50	8.50	10.26
26.0	17.30	7.70	10.38
31.0	18.20	6.80	10.37
48.7	20.20	4.80	10.37
70.6	21.54	3.46	10.59
		K im Mittel	10.17

Aus den Tabellen 22 und 23 ergibt sich der Mittelwert

$$K = 4.78.$$

Aus den Reihen mit der doppelten Säurekonzentration folgt $K = 5.08$, also ein ziemlich naheliegender Wert, so daß also das Proportionalitätsgesetz hier recht scharf zum Ausdruck kommt.

6. o-Nitrobenzaldehyd,

$$C_6H_4.\overset{1}{C}HO.\overset{2}{N}O_2 \ .$$

Das zu den Versuchen verwandte Präparat war aus dem Handelsprodukt durch Wasserdampfdestillation bereitet. Es wurde, vor Licht geschützt, aufbewahrt, um die Verwandlung in o-Nitrosobenzoesäure zu vermeiden. Es ist schon oben erwähnt, daß bei der Reduktion dieses Aldehyds nur zwei Sn auf eine Nitrogruppe reagieren, indem nicht eine Aminoverbindung, sondern das Anhydrid der Hydroxylaminoverbindung, das Anthranil, entsteht. Dies ist nicht allein aus dem Zinnverbrauch abgeleitet, sondern das Anthranil wurde als solches isoliert. Es wurde eine Mischung von o-Nitrobenzaldehyd, Zinnchlorür und Salzsäure bereitet, wie sie bei den Geschwindigkeitsmessungen angewandt wurde. Nach achttägigem Stehen wurde mit Soda neutralisiert und mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnte das Anthranil extrahiert und durch seine Reaktionen identifiziert werden.

Bei den nun folgenden Geschwindigkeitsmessungen wurden stets zwei Moleküle Zinnhalogenür auf ein Molekül Nitrokörper gerechnet.

Tabelle 26.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ — 0.025 n. HCl = 1.0 n. 50 ccm brauchten 25 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	2.62	22.38	14.32
2.0	4.70	20.30	14.68
3.0	6.34	18.66	14.83
5.0	8.75	16.25	15.00
7.0	10.33	14.67	14.83
21.6	14.90	10.10	14.83
25.5	15.30	9.70	14.78
70.0	16.65	8.85	—
94.0	16.67	8.33	—
		K im Mittel	14.75

Tabelle 27.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 n. HCl = 1.0 n. 50 ccm brauchten 16.8 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	x - a	K
1.0	1.83	14.97	14.69
2.0	3.32	13.48	14.78
3.0	4.53	12.27	14.77
4.5	6.01	10.79	14.85
8.0	8.35	8.45	14.83
48.1	14.37	2.43	14.76
72.5	15.11	1.69	14.80
96.4	15.49	1.31	14.73
121.2	15.73	1.07	14.57
		K im Mittel	14.75

Tabelle 28.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 16.95 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.5	2.47	14.20	(13.92)
3.0	4.54	12.13	14.98
4.0	5.49	11.18	14.74
7.0	7.77	8.90	14.97
9.0	8.79	7.88	14.88
23.8	12.45	4.22	14.88
		K im Mittel	14.89

Tabelle 29.

Nitrokörper = 0.00417 norm. $SnCl_2$ = 0.00833 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 8.4 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
3.1	1.28	7.05	14.05
5.0	1.91	6.42	14.26
8.3	2.88	5.45	15.26
10.0	3.18	5.15	14.84
24.7	5.03	3.30	14.80
33.0	5.58	2.75	14.75
48.0	6.23	2.10	14.83
73.0	6.81	1.52	14.72
		K im Mittel	14.68

Tabelle 30.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl = 0.5 norm. 50 ccm brauchten 16.9 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.6	2.20	14.70	6.91
4.8	3.72	13.18	7.06
19.2	8.94	7.96	7.02
23.8	9.86	7.04	7.06
28.5	10.58	6.32	7.05
43.2	12.12	4.78	7.04
51.7	12.72	4.18	7.07
68.3	13.53	3.37	7.06
		K im Mittel	7.03

Tabelle 31.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl = 0.5 norm. 50 ccm brauchten 16.9 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
2.7	2.30	14.60	7.01
5.0	3.83	13.07	7.04
19.3	8.99	7.91	7.07
24.2	9.90	7.00	7.02
28.0	10.52	6.38	7.07
44.5	12.22	4.68	7.04
52.0	12.73	4.17	7.05
		K im Mittel	7.04

Tabelle 32.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl. = 1.5 norm. 50 ccm brauchten 16.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.1	3.32	13.35	26.53
2.0	5.07	11.60	26.30
3.2	6.90	9.77	26.50
5.3	9.00	7.67	26.58
7.3	10.27	6.40	26.39
22.2	13.83	2.84	26.33
30.2	14.52	2.15	26.85
		K im Mittel	26.49

Tabelle 33.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl = 1.50 norm. 50 ccm brauchten 16.9 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.3	3.77	13.13	26.51
2.0	5.21	11.69	26.76
3.0	6.78	10.12	26.81
5.6	9.37	7.53	26.68
7.5	10.59	6.31	26.86
22.8	14.10	2.80	26.52
		K im Mittel	26.69

Tabelle 34.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 n. HCl = 2.0 n. 50 ccm brauchten 16.9 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
0.5	2.30	14.60	37.91
1·0	4.05	12.85	37.84
1.5	5.43	11.47	37.88
2.7	7.77	9.13	37.84
5.2	10.50	6.40	37.88
6.5	11.45	5.45	37.91
7.6	11.93	4.97	37.92
23.0	14.85	2.05	37.81
31.0	15.33	1.57	37.81
		K im Mittel	37.84

Tabelle 35.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 n. HCl = 2.0 n. 50 ccm brauchten 16.9 ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	4.00	12.90	37.23
1.5	5.40	11.50	37.58
2.0	6.52	10.35	37.70
2.5	7.44	9.46	37.76
3.3	8.60	8.30	37.69
6.3	11.20	5.70	37.45
7.8	12.01	4.89	37.80
24.0	14.91	1.99	37.48
		K im Mittel	37.59

Eine weitere, mit denselben Konzentrationsverhältnissen ausgeführte Versuchsreihe ergab den Wert 37.60.

Aus den mit 1 norm. Salzsäure ausgeführten Versuchen ergibt sich für o-Nitrobenzaldehyd der Mittelwert:

$$K = 14.77.$$

Der mit 0.5 norm. Säure erhaltene Wert 7.04 steht ungefähr in dem durch das Proportionalitätsgesetz gegebenen Verhältnis zu der oben genannten Zahl, die 7.39 erfordert, hingegen ist $K_{1.5} = 26.59$, statt 22.16 und $K_{2.0} = 37.8$ als Mittel aus allen vier Reihen, gegen 29.54 berechnet.

Diese Nichtübereinstimmung hat mich veranlaßt, einige Versuche darüber anzustellen, wie weit das Proportionalitätsgesetz bei andern, schon früher untersuchten Verbindungen besteht. Goldschmidt und Ingebrechtsen haben in den meisten Fällen als stärkste Salzsäurekonzentration die Konzentration 1.4 n. angewandt. Ich habe darum o-Nitrobenzoesäure und m-Nitranilin mit stärkerer Salzsäure auf ihre Reduktionsgeschwindigkeit untersucht. Für o-Nitrobenzoesäure wurde 2.0 norm. Salzsäure $K = 15.03$ gefunden. 1.0 norm. Salzsäure war zu $K = 7.31$ gefunden worden. m-Nitranilin gab mit 2.11 norm. Salzsäure $K = 21.39$, woraus sich für 1.0 norm. Säure 10.3 berechnet, gegen 10.48, wie früher gefunden worden war. Man ist also berechtigt, daß Proportionalitätsgesetz bei vielen Verbindungen auch für größere Säurekonzentrationen als gültig anzusehen. Um so auffallender ist es, daß die zwei

oben untersuchten Nitrobenzolsulfosäuren und das o-Nitrobenzaldehyd so große Abweichungen zeigen.

Da die Reduktionsgeschwindigkeit des o-Nitrobenzaldehyd durch Säurezusatz so stark vergrößert wird, zog ich in Erwägung, ob hier nicht vielleicht ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie beim o-Nitranilin. Es ist nachgewiesen, daß Aldehyde mit Säuren salzartige Verbindungen eingehen können, und je stärker die Säurekonzentration ist, um so mehr von dem Salz muß in der Lösung enthalten sein. Man konnte nun annehmen, daß der als Salz vorhandene Anteil des Aldehyds ist, der hauptsächlich reduziert wird, wie es beim o-Nitranilin der Fall zu sein scheint. Darum wurde die Löslichkeitserhöhung bestimmt, die starke Säuren beim o-Nitrobenzaldehyd hervorrufen. Es zeigte sich, daß tatsächlich Säurezusatz die Löslichkeit des Aldehyds vergrößert, doch wirken verschiedene Säuren verschieden, und auch gewisse Salze vergrößern die Löslichkeit, während andere die Löslichkeit herabsetzend wirken.

Was die Bestimmungen der Löslichkeit anbelangt, so würde die übliche Apparatur angewandt. Die Analyse der Lösungen erfolgte in diesem Falle hier durch Reduktion mit alkalischer Zinnlösung, von der (nach Versuchen die im chem. Laboratorium in Christiania angestellt wurden) bekannt ist, daß sie o-Nitrobenzaldehyd mit großer Geschwindigkeit reduziert und zwar in der Weise, daß zwei Moleküle Zinnoxydul auf ein Molekül Aldehyd verbraucht werden. Die Zinnlösung muß wegen ihrer großen Oxydierbarkeit beständig unter einer Wasserstoff-

atmosphäre gehalten werden. Bei den Versuchen mit Salpetersäure überzeugte ich mich, daß bis 25° keine merkliche Oxydation des Aldehyds vor sich geht. Der Grund, warum ich die Nitrogruppe in diesem Falle nicht mit saurer Zinnlösung reduzierte, war der, daß das zuerst entstehende Anthranil langsam weiterreduziert wird (vergl. S. 41) so daß die Beendigung der Reduktion sehr lange Zeit brauchen würde.

Tabelle 36.

Löslichkeit des o-Nitrobenzaldehyds in Wasser und verschiedenen Lösungen bei 25°.

Zusatz	Löslichkeit		Zusatz	Löslichkeit	
—	0.01548		0.5 norm. HNO_3 . . .	0.02127	
—	0.01534		» » » . . .	0.02126	0.02124
—	0.01535	0.01534	» » » . . .	0.02120	
—	0.01540		1.0 norm. HNO_3 . . .	0.02515	
—	0.01524		» » » . . .	0.02484	
—	0.01523		» » » . . .	0.02475	0.02488
0.5 norm. HCl	0.01590		» » » . . .	0.02482	
» » »	0.01580	0.01583	0.5 norm. KNO_3 . . .	0.02070	
» » »	0.01578		» » » . . .	0.02065	0.02072
1.0 norm. HCl	0.01638		» » » . . .	0.02080	
» » »	0.01630	0.01633	1.0 norm. KNO_3 . . .	0.02120	
» » »	0.01630		» » » . . .	0.02120	
2.0 norm. HCl	0.01760		» » » . . .	0.02115	0.02118
» » »	0.01765	0.01760	» » » . . .	0.02118	
» » »	0.01757		2.0 norm. KNO_3 . . .	0.02255	
1.0 norm. KCl	0.01350		» » » . . .	0.02240	
» » »	0.01353	0.01355	» » » . . .	0.02270	0.02261
» » »	0.01363		» » » . . .	0.02290	
2.0 norm. KCl	0.01277		0.5 norm. $NaNO_3$ . . .	0.01996	
» » »	0.01263	0.01266	» » » . . .	0.01995	0.01995
» » »	0.01260		1.0 norm. $NaNO_3$ . . .	0.02080	
1.0 norm. NaCl	0.01252	0.01251	» » » . . .	0.02065	0.02074
» » »	0.01250		» » » . . .	0.02074	
2.0 norm. NaCl	0.00908		» » » . . .	0.02075	
» » »	0.00922	0.00920	2.0 norm. $NaNO_3$ . . .	0.02123	
» » »	0.00933		» » » . . .	0.02120	0.02120
			» » » . . .	0,02118	

Die Löslichkeit des o-Nitrobenzaldehyds nimmt durch Säurezusatz stärker zu, als durch den entsprechenden Salzzusatz. So vergrößert Salpetersäure die Löslichkeit mehr als Nitrate; Salzsäure erhöht die Löslichkeit, Chloride verringern dieselbe. Man kann daraus auf eine, wenn auch unbedeutende Salzbildung schließen; eine Berechnung der Affinitätsgröße ist aber aus den hier mitgeteilten Resultaten nicht möglich. Die Salzbildung kann nicht die Ursache der abnormen Vergrößerung der Reduktionsgeschwindigkeit sein, dazu ist sie zu unbedeutend. Auch widerspricht dem das Bestehen der Proportionalität zwischen Säurekonzentration und Geschwindigkeit bei den kleinern Säurekonzentrationen. Die Ursache der abnormen Geschwindigkeitszunahme bei einzelnen Nitrokörpern entbehrt also nach der sichern Aufklärung.

Was den Einfluß der Stellung der Nitrogruppe auf die Reduktionsgeschwindigkeit anbelangt, so zeigt die o-Verbindung ($K = 14.77$) eine viel größere Reduktionsgeschwindigkeit als die m-Verbindung ($K = 4.78$). Die p-Verbindung konnte ihrer Schwerlöslichkeit wegen nicht untersucht werden.

B. Der Einfluß von Salzzusätzen auf die Reduktionswirkung von Zinnhalogenüren.

Die Versuche wurden in gleicher Weise ausgeführt, wie die bisher beschriebenen, nur wurde den Reaktionsmischungen Chlornatrium, resp. Chlorbaryum in den Mengen, die den angegebenen Normalitäten der einzelnen Versuchsreihen entsprechen,

sprechen, zugefügt. Untersucht wurden m-Nitrobenzolsulfosäure, die, wie bei allen Versuchen, als Kaliumsalz zur Verwendung kam, o-Nitrobenzaldehyd und o-Nitranilin.

1. m-Nitrobenzolsulfosäure.

Die mittlere Geschwindigkeitskonstante dieser Verbindung für 1 norm. Salzsäure ist früher [1] zu 4.38 angegeben worden. Ich habe diesen Wert noch einmal kontrolliert. In drei Versuchsreihen (mit 0.0333 norm. Nitroverbindung, 0.1 norm. Zinnchlorür und 1.0 norm. Salzsäure), die ich nicht in extenso wiedergebe, wurden die Konstanten 4.19, 4.37 und 4.32 gefunden, was mit den ältern Bestimmungen in bester Übereinstimmung steht.

Tabelle 37.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 0.5 norm. NaCl = 0.5 norm. 12.5 ccm brauchten 25.2 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
3.0	7.28	17.72	4.11
4.0	9.09	15.91	4.29
7.0	12.44	12.56	4.25
9.0	14.09	10.91	4.31
23.6	19.29	5.71	4.30
31.5	20.42	4.58	4.25
		K im Mittel	4.25

[1] Zeitschr. für physik. Chemie **48,** 435 (1904).

Tabelle 38.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 0.5 norm. NaCl = 0.5 norm. 12.5 ccm brauchten 25.15 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stuneen	x	a—x	K
3.0	7.31	17.19	4.13
4.0	9.13	15.87	4.32
7.0	12.46	12.54	4.26
9.0	14.10	10.90	4.32
23.5	19.25	5.75	4.28
31.5	20.43	4.57	4.26
		K im Mittel	4.26

Tabelle 39.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 1.03 norm. NaCl = 1.0 norm. 12.5 ccm brauchten 25.15 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	6.35	18.65	10.23
1.5	7.60	16.40	(9.28)
2.0	10.26	14.74	10.46
3.0	12.88	12.12	10.64
4.5	15.29	9.71	10.51
7.7	18.17	6.83	10.38
9.6	19.23	5.77	10.43
24.00	22.30	2.70	10.34
		K im Mittel	10.43

Tabelle 40.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 12.5 ccm brauchten 25.15 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	6.40	18.60	10.33
2.0	10.22	14.78	10.36
3.0	12.71	12.29	10.36
4.0	14.57	10.43	10.49
6.3	17.10	7.90	10.38
8.5	18.65	6.35	10.38
23.8	22.25	2.75	10.21
		K im Mittel	10.36

Tabelle 41.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 0.1748 norm. NaCl = 0.8252 norm. 12.5 norm. 12.5 ccm brauchten 25.13 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.9	5.46	19.54	4.42
3.0	7.70	17.30	4.46
4.7	10.25	14.75	4.44
7.0	12.85	12.15	4.54
9.0	14.60	10.40	4.69
23.6	19.35	5.65	4.36
71.7	21.60	3.40	—
		K im Mittel	4.49

Tabelle 42.

Nitrokörper = 0.0333 norm. $SnCl_2$ = 0.1 norm. HCl = 0.5 norm. $BaCl_2$ = 0.25 norm. 12.5 ccm brauchten 25.2 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.5	4.33	20.67	4.19
3.0	7.48	17.52	4.27
3.7	8.75	16.25	4.37
6.0	11.80	13.20	4.48
8.5	13.95	11.05	4.46
23.5	19.40	5.60	4.43
48.5	21.76	3.24	4.16
		K im Mittel	4.34

Aus den Tabellen 37 und 38 geht hervor, daß man die Hälfte der Salzsäure durch Chlornatrium ersetzen kann, ohne daß die Geschwindigkeit der Reduktion eine merkbare Veränderung erleidet. Ersetzt man das Chlornatrium durch die äquivalente Menge Chlorbaryum (Tabelle 42), so wird die Geschwindigkeit gleichfalls nicht merklich verändert. Geht man in der Salzsäurekonzentration so weit herunter, daß dieselbe 0.1748 norm. wird (Tabelle 41), und ersetzt sie durch so viel Chlornatrium, daß die Chlorkonzentration 1.0 norm. ist, so wird eine unbedeutende Steigerung der Geschwindigkeit wahrnehmbar. Die Reaktion geht aber nicht in normaler Weise zu Ende; nach ca. 24 Stunden hat sich die Lösung rötlich gefärbt, und der weitere Zinnverbrauch erfolgt nur noch langsam. Offenbar wird

durch die Bildung von Zinntetrachlorid die Salzsäurekonzentration so weit erniedrigt, daß die Reaktion ähnlich verläuft, wie in alkalischer Lösung, nämlich unter Bildung von Azo-, resp. Azoxyverbindungen. Diese Erscheinung verdient näher untersucht zu werden, da man vielleicht dadurch zu einem weitern Einblick in den Reduktionsmechanismus gelangen kann. Es wäre nämlich möglich, daß die Bildung von Hydroxylaminverbindungen, die man als Zwischenprodukte zwischen den Nitro- und Aminoderivaten annehmen muß, nicht direkt aus den Nitrosokörpern erfolgt, sondern erst über einen Komplex R N =, dessen Existenz als Vorläufer der Azoverbindungen bei der alkalischen Reduktion ziemlich sichergestellt ist. Die Hydratation dieses Komplexes, die die Hydroxylaminokörper liefert, ist vielleicht, wie andere Wasserwirkungen, an das Vorhandensein von Wasserstoffionen gebunden.

Aus den Tabellen 39 und 40 sieht man, daß Zusatz von Chlornatrium zu einer an und für sich stark salzsauern Lösung die Reaktionsgeschwindigkeit noch etwas mehr vergrößert, als ein entsprechender Zusatz von Salzsäure. Während die Geschwindigkeitskonstante für 2.0 norm. Salzsäure von Goldschmidt und Ingebrechtsen im Mittel zu 9.63 gefunden war, steigt sie hier bis auf 10.40

Durch alle Versuche wird die in der Einleitung aufgestellte Ansicht, daß es das Ion $SnCl_3'$ ist, welches die Reduktion bewirkt, bestätigt. Die Verbindungen $SnCl_3H$, $SnCl_3Na$ und $(SnCl_3)_2Ba$ scheinen ziemlich gleich stark elektrolytisch dissociiert zu sein.

2. o-Nitrobenzaldehyd.

Ich habe den Einfluß von Kochsalzzusatz auf die Reduktionsgeschwindigkeit dieser Verbindung darum untersucht, weil es sich hierbei deutlich zeigen konnte, ob wirklich eine Verbindung des Aldehyds mit Säure (vergl. S. 48) in den Lösungen existiert oder nicht. Der Versuch hat, wie aus untenstehender Tabelle hervorgeht, gegen das Vorhandensein eines Salzes entschieden ; denn Chlornatrium wirkt genau so beschleunigend, wie die äquivalente Menge Chlorwasserstoff.

Tabelle 43.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.0167 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 50 ccm brauchten 16.93 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	4.05	12.62	38.53
2.5	7.35	9.32	37.87
3.5	8.82	7.85	38.52
4.2	9.50	7.17	37.80
7.0	11.48	5.19	37.94
9.0	12.35	4.32	38.14
24.0	14.74	1.93	38.23
		K im Mittel	38.15

Der Mittelwert aus den Versuchen mit 2.0 norm. Salzsäure ist 37.7.

3. o-Nitranilin.

Zunächst wurde eine Messung der Reduktionsgeschwindigkeit einer 0.00833 norm. Lösung dieses Körpers mit 1.0 norm. Salzsäure ohne Kochsalzzusatz ausgeführt; denn schon bei den frühern Versuchen [1] damit hatte es sich gezeigt, daß hier die Geschwindigkeitskonstanten etwas von der Konzentration der Nitroverbindung abhängig sind; mit wachsender Konzentration gehen die Konstanten etwas herunter. Darauf wurde die Wirkung von Chlornatriumzusätzen geprüft.

Tabelle 44.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 0; 25 ccm brauchten 12.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.0	1.69	10.81	18.77
2.0	2.96	9.54	18.63
3.0	4.05	8.45	19.18
4.5	5.19	7.31	18.95
7.5	6.83	5.67	19.29
9.5	7.65	4.85	19.94
24.3	9.90	2.60	18.66
		K im Mittel	19.06

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie **48,** 435 (1904).

Tabelle 45.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 40 ccm brauchten 20.16 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
0.5	2.98	17.02	42.04
1.0	5.44	14.56	44.85
1.5	7.41	12.59	47.11
2.5	9.87	10.13	46.79
3.5	11.49	8.51	46.31
5.0	13.13	6.87	45.89
		K im Mittel	45.50

Tabelle 46.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 0.4 norm. 25 ccm brauchten 12.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
0.7	1.99	10.51	(32.48)
1.3	3.05	9.45	29.81
2.2	4.37	8.13	29.34
4.5	6.55	5.95	29.37
6.5	7.65	4.85	29.14
21.3	10.45	2.05	28.73
		K im Mittel	29.28

Tabelle 47.

Nitrokörper = 0.00417 norm. $SnCl_2$ = 0.0125 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 0.4 norm. 50 ccm brauchten 12.48 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.3	1.81	10.69	30.53
3.0	3.58	8.92	32.08
4.2	4.49	8.01	32.04
7.0	6.04	6.46	32.03
9.1	6.84	5.66	31.85
23.6	9.39	3.11	30.47
		K im Mittel	31.50

Tabelle 48.

Nitrokörper = 0.00833 norm. $SnCl_2$ = 0.025 norm. HCl. = 0.55 norm. NaCl = 0.45 norm. 25 ccm brauchten 12.6 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Stunden	x	a—x	K
1.1	1.13	11.37	10.85
2.0	2.09	10.41	12.06
3.3	3.07	9.43	11.84
4.6	3.96	8.54	12.10
7.2	5.21	7.29	11.92
9.4	6.03	6.47	11.90
24.5	8.80	3.70	11.74
		K im Mittel	11.77

Diese Resultate zeigen, wie verschieden sich o-Nitranilin und o-Nitrobenzaldehyd verhalten. Beide weisen abnorme Zunahme der Reduktionsgeschwindigkeit bei wachsender Säurekonzentration auf; aber während beim o-Nitrobenzaldehyd dieselbe Erscheinung auftritt, wenn die Salzsäure durch Kochsalz ersetzt wird, verhält sich o-Nitranilin in diesem Falle ganz anders. Ersatz von Säure durch Salz bewirkt hier eine Herabsetzung der Geschwindigkeit. Vergleicht man z. B. Tabelle 44 und 48, so sieht man, daß Ersatz von noch nicht ganz der Hälfte Säure durch Chlornatrium eine Herabminderung der Geschwindigkeitskonstante von 19.05 auf 11.77 zur Folge hat. Wird Tabelle 46 mit der in der früher erwähnten Abhandlung mitgeteilten Tabelle 44 zusammengehalten, in der das Ergebnis der Reduktion des Nitrokörpers von derselben Konzentration mit 1.4 norm. Salzsäure niedergelegt ist, so sieht man, daß daselbst die Konstante 35.47 ist, während mit 1 norm. Salzsäure und 0.4 norm. Kochsalz 29.28 erhalten wird. Damit ist wohl bewiesen, daß die von Goldschmidt und Ingebrechtsen aufgestellte Meinung, die abnorme Steigerung der Reduktionsgeschwindigkeit des o-Nitranilins bei Säurezusatz hänge mit der abnehmenden Hydrolyse des salzsauern o-Nitranilins zusammen, richtig ist.

Dies läßt sich auch quantitativ verfolgen, wenn man die hydrolytische Konstante des salzsauern o-Nitranilins kennt. Diese ist von den eben Genannten zu 0.857 angenommen worden. Der Wert dürfte wohl etwas zu klein sein, denn die von ihnen angewandte

Methode der Löslichkeitserhöhung enthält eine sehr bedeutende Fehlerquelle, wenn man mit so konzentrierten Säurelösungen arbeitet, wie sie wegen der Schwäche der Base nötig sind. Ich habe mich nämlich durch Versuche überzeugt, daß die Löslichkeit des o-Nitranilins durch Salzzusätze sehr stark beeinflußt wird, und darum kann die Erhöhung der Löslichkeit durch Säuren nicht als Maß für die Stärke der Base angesehen werden. Dagegen spricht auch, daß die Salpetersäure eine andere Löslichkeitserhöhung gibt als Salzsäure. Rechnet man die hydrolytische Konstante gleich 1, so findet man, daß in einer 0,00833 norm. Lösung der Base in 1.0 norm. Salzsäure die Konzentration des salzsauern Salzes gleich 0,00416 ist; hingegen in einer 0,55 norm. Lösung gleich 0.00302. Da die Chlorkonzentration in den Versuchsreihen 44 und 48 gleich ist, so müssen sich die Geschwindigkeiten verhalten, wie die Konzentration der salzsauern Salze, und legt man die in Tabelle 44 gefundene Konstante 19.05 der Rechnung zugrunde, so berechnet sich für Tabelle 48 K = 13.8, während 11.8 gefunden ist. Nimmt man Tabelle 44 und 46, so müssen beide die gleiche Konzentration des salzsauern o-Nitranilins besitzen, die Chlorionenkonzentrationen verhalten sich aber wie 1 zu 1.4. Es wäre demnach für Tabelle 46 die Konstante 15.05 × 1.4 zu erwarten, also 26.67, während 29.28 gefunden ist. Ebenso wäre nach Tabelle 41 der früher über diesen Gegenstand erschienenen Abhandlung für 1.4-norm. Chlor 29.7 zu erwarten, während Tab. 47 (oben) 31.5 ergibt. Tabelle 44 und 45 unterscheiden sich dadurch,

daß in 45 die Chlorionenkonzentration doppelt so groß ist, wie in 44; die Konzentration des salzsauern o-Nitranilins muß aber (angenähert) dieselbe sein; also wäre die Konstante 38.1 für Tabelle 45 zu erwarten. Gefunden wurde 45.5. Dies sind zwar keine glänzenden Übereinstimmungen, aber die Beziehung zwischen Hydrolyse, Säurekonzentration und Chlorkonzentration tritt doch überall deutlich hervor.

C. Die Reduktionsgeschwindigkeit von Nitroso- und N-Hydroxylaminoverbindungen.

Aus den wäßrigen Lösungen der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der 1,2,4-Nitrotoluolsulfosäure lassen sich durch Behandeln mit Zinkstaub und etwas Essigsäure Lösungen der entsprechenden N-Hydroxylaminosulfosäuren erhalten, die bis zu 80 % der theoretischen Menge an diesen Verbindungen enthalten. Die zweckmäßigste Art der Darstellung ist folgende: 100 ccm einer 0.15 norm. Lösung des betreffenden sulfosauren Salzes werden mit 8 g eines ca. 75 %-igen Zinkstaubs und 3,5 ccm Eisessig zusammengebracht und 2—3 Minuten unter Wasserkühlung geschüttelt, worauf der überschüssige Zinkstaub durch Filtrieren durch ein schnell filtrierendes Faltenfilter entfernt wird. Die so erhaltene Lösung des Salzes der N-Hydroxylaminosulfosäure hielt sich, wie besondere Versuche gezeigt haben, eine Zeitlang unverändert. Die Bestimmung des Gehalts an Hydroxylaminoverbindung erfolgt durch Eintragen eines abgemessenen Volumens der Lösung in ein abgemes-

senes Volumen von $^1/_{10}$ norm. Jod-Jodkaliumlösung und Entfernung des überschüssigen Jods mit $^1/_{10}$ norm. Thiosulfatlösung, wie schon in der Einleitung bemerkt ist. Daß diese Methode gute Resultate gibt, zeigt sich zur Genüge darin, daß alle weiter unten mitgeteilten Versuchsreihen, in denen die Konzentration der Hydroxylaminolösungen in dieser Weise bestimmt sind, sehr gute Konstanten geben, was nicht möglich wäre, wenn die in die Reaktionsgleichung eingesetzten Anfangskonzentrationen nicht richtig wären.

a) Die Geschwindigkeit des Übergangs Nitrosoverbindung → Hydroxylaminoverbindung.

Diese Versuche wurden so angestellt, daß zuerst auf die oben angegebene Art Nitroverbindung zur Hydroxylaminoverbindung reduziert wurde, worauf durch Eintragen in überschüssige Jodlösung und Entfernen des Jodüberschusses mit Thiosulfat eine Lösung des Nitrosokörpers bereitet wurde. Die Konzentration derselben war durch den Jodverbrauch bestimmt. Nun wurde eine abgemessene Lösung von Zinnchlorür von bekanntem Zinn- und Salzsäuregehalt zugesetzt, wodurch die grüne Farbe sofort verschwand. Hierauf wurde die salzsaure Lösung sofort mit Jod titriert und so das unverbrauchte Zinnchlorür bestimmt. Die so erhaltene Lösung kann wieder in Jodlösung, die zur Abstumpfung der freien Säure mit Natriumacetat versetzt ist, eingetragen werden ; sie zeigt dann wieder die grüne Farbe der

Nitrosoverbindung, und die Menge des zur Oxydation verbrauchten Jods ist fast dieselbe, wie bei der ersten Oxydation.

Versuche mit m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

1. 10 ccm verbrauchten bei der Oxydation zum Nitrokörper **24.58** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0.1352 norm. Zinnlösung, 2.0 norm. Salzsäure, entsprechend 67.60 ccm Jod. Nach der Mischung zurücktitriert mit 43.67 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23.93** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

2. 10 ccm verbrauchten **23.68** ccm Jod. Zugesetzt Zinnchlorür wie oben. Zurücktitriert mit 45.1 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22.50** ccm $^1/_{10}$ n. Jod.

3. 10 ccm verbrauchten **21.03** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0.1364 norm. Zinnlösung, 2.0 norm. HCl, entsprechend 68.18 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zurücktitriert mit 48.97 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zinnverbrauch entsprechend **19.61** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

4. 10 ccm verbrauchten **20.74** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zugesetzt Zinnlösung wie in Versuch 3. Zurücktitriert mit 49.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zinnverbrauch entsprechend **19.18** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

Versuche mit Hydroxylaminotoluolsulfosäure,

$$C_6H_3 . \overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{S}O_3H . \overset{4}{N}HOH.$$

5. 10 ccm verbrauchten bei der Oxydation zum Nitrosokörper **23.88** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zugesetzt 25 ccm 0,1365 norm. Zinnlösung, 1 norm. HCl,

entsprechend 68.25 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zurücktitriert mit 45.08 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23.17** ccm $^1/_{10}$ norm Jod.

6. 10 ccm verbrauchten **23.95** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zinnzusatz wie im Versuch 5. Zurücktitiert mit 45.08 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **23.25** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

7. 10 ccm verbrauchten **23.40** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Zinnzusatz derselbe wie oben. Zurücktitiert mit 45.9 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22.35** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Neuerdings eingetragen in 20.85 ccm $^1/_{10}$ norm. Jodlösung und Natriumacetat. Zurücktitriert mit 0.5 ccm $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat. Jodverbrauch **20.35** ccm.

8. 10 ccm verbrauchten **23.33** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Derselbe Zinnzusatz. Zurücktitiert mit 46.12 ccm Jod. Zinnverbrauch entsprechend **22.13** ccm $^1/_{10}$ norm. Jod. Eingetragen in 24.56 $^1/_{10}$ norm. Jodlösung plus Natriumacetat. Zurücktitiert mit 4.1 ccm $^1/_{10}$ norm. Thiosulfat. Jodverbrauch **20.46** ccm.

Damit dürfte bewiesen sein, daß bei der momentanen Einwirkung von Zinnchlorür der Nitrosokörper zum Hydroxylaminokörper reduziert wird. Dies folgt daraus, daß auf zwei Atome Jod, die zur Oxydation des Hydroxylaminokörpers verbraucht wurden, ein Molekül Zinnchlorür zur augenblicklichen Reduktion des Nitrosokörpers benötigt wird. Daß es wirklich die Hydroxylaminoverbindung ist, die durch das Zinnchlorür entsteht, folgt aus der Möglichkeit, die Nitrosoverbindung aus dem Reduktionsprodukt beinahe in theoretischer Menge zu restituieren.

b) Die Geschwindigkeit des Übergangs Hydroxylaminoverbindung → Aminoverbindung.

Es ist oben schon besprochen, daß die durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure aus den Lösungen der Nitrokörper gewonnenen Hydroxylaminoverbindungen durch Zinnchlorür und Salzsäure mit endlicher Geschwindigkeit weiter reduziert werden. Der Fortschritt der Reaktion läßt sich durch Titrieren herauspipettierter Proben des sauren Reduktionsgemisches mit Jodlösung bestimmen. Zuerst wurde untersucht, ob sich nicht die bekannte umlagernde Wirkung der Salzsäure auf Hydroxylaminoderivate dabei störend bemerkbar macht. Es zeigte sich aber durch besondere Versuche, daß diese Einwirkung bei 25° äußerst langsam vor sich geht, so daß darauf keine Rücksicht genommen zu werden braucht. Die Geschwindigkeitsmessungen wurden folgendermaßen ausgeführt: 0.15 norm. Lösungen der betreffenden Nitrokörper wurden in der oben angegebenen Weise mit Zinkstaub und Essigsäure reduziert, dann wurden 10 ccm der reduzierten Lösung in eine abgemessene Jodlösung eingetragen und, wie schon besprochen, durch Zurücktitrieren des Jods der Gehalt an Hydroxylaminoverbindung bestimmt. Darauf wurden 50 oder 100 ccm der Reduktionsmischung mit einer abgemessenen Wassermenge von 25° verdünnt und diese Lösung in den Thermostaten gebracht. Eine abgemessene Mischung von Zinnchlorür und Salzsäure von bekanntem Ge-

halt war schon vorher auf 25° vorgewärmt, und nun wurden die beiden Lösungen vermischt, von welchem Zeitpunkt ab die Reduktionsdauer gezählt wurde. Das Gesamtvolumen war meist 200 oder 400 ccm. Die einzelnen Proben wurden in Wasser eingetragen, und nun wurde schnell so lange $^1/_{10}$ norm. Jodlösung zufließen gelassen, bis die zugesetzte Stärke Blaufärbung zeigte. In allen Lösungen war natürlich von der Darstellung her etwas Zinkacetat enthalten, das durch die Salzsäure in Chlorzink übergeführt wurde. Der Zinkgehalt wurde in jeder Versuchsreihe bestimmt. Die Normalität des Zinks war meist ca. 0.06 oder 0.03. Bei der Angabe der Normalität der freien Salzsäure wurde darauf keine Rücksicht genommen, denn es zeigte sich, daß Metallchloride wie freie Salzsäure auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken. Die vorhandene geringe Menge freier Essigsäure übt keinen Einfluß aus. Die Berechnung erfolgte nach der Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung bei ungleicher Konzentration der reagierenden Stoffe.

$$K = \frac{1}{t(a-b)} \left| \ln \frac{a-x}{b-x} - \ln \frac{a}{b} \right| .$$

1. m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure,

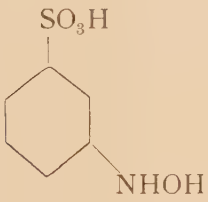


Tabelle 49.

Hydroxylamino = 0.06145 norm. $SnCl_2$ = 0.0338 norm. HCl = 1.0 norm. 20 ccm brauchten 13.52 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
7	9.41	0.927
15	6.81	0.885
20	5.51	0.897
25	4.70	0.885
35	3.35	0.890
50	2.20	0.867
	K im Mittel	0.892

Tabelle 50.

Hydroxylamino = 0.061025 norm. $SnCl_2$ = 0.0676 norm. HCl = 1.0 norm. 20 ccm entsprechen 27.04 ccm $^1/_{10}$ Jod.

t in Minuten	a—x	K
5	21.20	0.892
10	17.47	0.901
20	13.02	0.913
35	9.77	0.891
50	7.90	0.883
65	6.75	0.891
100	5.22	0.886
145	4.20	0.900
		K im Mittel 0.895

Tabelle 51.

Hydroxylamino = 0.03051 norm. $SnCl_2$ = 0.0338 norm. HCl = 1.0 norm. 20 ccm entsprechen 13.52 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	a—x	K
5	11.91	0.863
10	10.62	0.892
20	8.71	0.923
35	7.01	0.909
50	5.90	0.905
65	5.05	0.927
100	3.92	0.926
145	3.10	0.938
		K im Mittel 0.909

Tabelle 52.

Hydroxylamino = 0.02994 norm. $SnCl_2$ = 0.0338 norm. HCl = 1.0 norm. 20 ccm entsprechen 13.52 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	a—x	K
5	12.02	1.052
10	10.68	0.903
20	8.85	0.904
30	7.51	0.934
45	6.31	0.914
65	5.12	0.942
85	4.43	0.932
125	3.52	0.941
	K im Mittel	0.924

Tabelle 53.

Hydroxylamino = 0.027125 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
8	10.20	0.409
23	8.85	0.401
39	7.64	0.414
60	6.51	0.409
88	5.30	0.419
121	4.36	0.416
180	3.21	0.418
	K im Mittel	0.412

Tabelle 54.

Hydroxylamino = 0.028186 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	9.95	0.414
20	9.10	0.404
35	7.75	0.427
60	6.32	0.417
90	5.02	0.427
126	4.01	0.424
160	3.00	0.402
		K im Mittel 0.416

Tabelle 55.

Hydroxylamino = 0.02941 norm. $SnCl_2$ = 0.0338 norm. HCl = 2.0 norm. 20 ccm entsprechen 13.52 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	a—x	K
5	10.88	1.66
10	9.20	1.64
15	7.99	1.64
25	6.33	1.69
40	5.05	1.63
55	4.23	1.64
80	3.40	1.66
155	2.42	1.68
		K im Mittel 1.65

Tabelle 56.

Hydroxylamino = 0.027287 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	a—x
5	9.08	1.61
10	7.60	1.62
15	6.33	1.61
23	5.27	1.61
32	4.25	1.62
43	3.40	1.62
73	2.07	1.61
		K im Mittel 1.61

Tabelle 57.

Hydroxylamino = 0.02906 norm. $SnCl_2$ = 0.0338 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 20 ccm entsprechen 13.52 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	a—x	K
5	11.10	1.57
10	9.49	1.51
20	7.42	1.52
35	5.79	1.48
50	4.68	1.55
70	3.98	1.49
105	3.23	1.48
		K im Mittel 1.51

Die folgenden Versuche wurden statt mit den Chlorverbindungen mit den entsprechenden Bromverbindungen angestellt.

Tabelle 58.

Hydroxylamino = 0.024125 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	7.60	3.91
10	5.84	3.72
15	4.66	3.73
25	3.35	3.63
35	2.59	3.58
50	1.94	3.46
	K im Mittel	3.67

Tabelle 59.

Hydroxylamino = 0.024825 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
3	8.73	3.83
6	7.28	3.57
10	5.87	3.55
19	3.97	3.59
30	2.81	3.56
45	1.96	3.52
	K im Mittel	3.60

Tabelle 60.

Hydroxylamino = 0.0254 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	5.26	8.45
7	4.30	8.36
10	3.32	8.14
13	2.70	8.16
18	1.97	8.25
28	1.24	8.08
	K im Mittel	8.26

Tabelle 61.

Hydroxylamino = 0.0275 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 1.0 norm. KBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
2	7.65	8.27
5	5.27	7.54
8	3.82	7.60
12	2.66	7.73
17	1.83	7.81
29	0.83	8.24
	K im Mittel	7.87

Faßt man die in den Tabellen 49—61 enthaltenen Versuchsergebnisse zusammen, so sieht man zunächst, um wie viel schneller der Übergang Hydroxylamino-Amino vor sich geht, als die Reduktion von Nitrokörper zu Nitrosokörper. Für letztere Reaktion wurde bei m-Nitrobenzolsulfosäure für 1.0 norm. Salzsäure die Stundenkonstante 4.38 gefunden, entsprechend einer Minutenkonstante 0.073. Für die Reduktion der m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure ergibt sich hingegen die Minutenkonstante **0.905** im Mittel. Aus den Versuchsreihen mit verschiedenen Salzsäurekonzentrationen folgt, daß, ähnlich wie bei der Reduktion der Nitrokörper, angenähert Proportionalität zwischen der Konzentration der Säure und der Reduktionsgeschwindigkeit besteht. Endlich zeigt Tabelle 57, daß die freie Säure zum Teil durch Chlornatrium ersetzt werden kann, ohne daß die Reduktionsgeschwindigkeit eine erhebliche Änderung erfährt. Vollständige Gleichheit besteht allerdings nicht, der mit Kochsalzzusatz erhaltene Wert bleibt hinter dem mit 2.0 norm. Salzsäure erzielten etwas zurück. Es bestehen also allgemein ähnliche Verhältnisse, wie bei der Reduktion der Nitrokörper, und man ist berechtigt, als denjenigen Bestandteil der Zinnlösung, der hauptsächlich die Reduktion der m-Hydroxylaminobenzolsulfosäure bewirkt, das Ion $SnCl_3'$ anzusehen. Die Tabellen 58—62 zeigen, daß bei der Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure ähnliche Verhältnisse vorherrschen, wie bei Anwendung der entsprechenden Chlorverbindungen. Bromkalium vermag die Bromwasserstoffsäure zu

ersetzen, die Proportionalität zwischen Bromkonzentration und Geschwindigkeit ist aber nicht so scharf ausgeprägt. Auffällig ist, daß das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ hier nur gleich ca. 4 ist, während es sich bei der Reduktion der Nitrokörper als ca. 8 ergeben hat.

2. p-Hydroxylaminobenzolsulfosäure,

Die Versuche wurden in gleicher Weise wie bei der m-Verbindung vorgenommen.

Tabelle 62.

Hydroxylamino = 0.029975 norm. $SnCl_2$ = 0.021625 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 10.81 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.56	(0.868)
10	8.39	0.932
18	7.07	0.918
30	5.60	0.922
45	4.35	0.923
61	3.40	0.933
82	2.57	0.933
	K im Mittel	0.927

Tabelle 63.

Hydroxylamino = 0.028375 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
7	9.34	0.949
16	7.62	0.969
32	5.75	0.939
59	4.41	0.948
75	3.20	0.931
132	1.80	0.929
	K im Mittel	0.944

Tabelle 64.

Hydroxylamino = 0.014 norm. $SnCl_2$ = 0.011125 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
17	8.86	1.05
37	7.15	1.03
60	5.80	1.00
90	4.50	1.02
165	2.80	1.01
385	0.98	1.03
	K im Mittel	1.02

Tabelle 65.

Hydroxylamino = 0.027675 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	10.00	0.402
25	8.63	0.406
38	7.68	0.409
58	6.66	0.392
89	5.31	0.403
122	4.35	0.403
300	1.95	0.402
	K im Mittel	0.402

Tabelle 66.

Hydroxylamino = 0.027175 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.80	1.95
10	7.25	1.92
18	5.52	1.95
30	4.10	1.87
44	2.98	1.90
60	2.20	1.91
88	1.45	1.87
	K im Mittel	1.91

Tabelle 67.

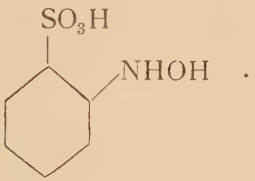
Hydroxylamino = 0.0297 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
3	8.06	4.27
6	6.14	4.28
9	4.90	4.23
14	3.46	4.34
20	2.47	4.33
28	1.70	4.28
38	1.05	4.34
		K im Mittel 4.30

Die Versuche mit p-Hydroxylaminobenzolsulfosäure haben Folgendes ergeben: Die Konstante für 1.0 norm. Salzsäure ist im Mittel **0.964,** also wenig verschieden von der für die m-Verbindung. Dies zeigt, daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Reduktion verschiedener Hydroxylaminoverbindungen nicht in demselben Verhältnis stehen müssen, wie die der entsprechenden Nitroverbindungen. Die K-Werte für m- und p-Nitrobenzolsulfosäure sind je 4.38 und 7.74, differieren also sehr bedeutend. Weiter zeigt es sich, daß das Proportionalitätsgesetz in den Reihen mit 1- und 2-norm. Salzsäure wieder recht scharf zum Ausdruck kommt. Der Wert für 0.5 norm. Salzsäure (Tabelle 65) bleibt etwas zurück, ähnlich wie

bei der m-Verbindung beobachtet wurde. Ersatz des Chlors durch Brom (Tabelle 67) bewirkt wieder eine Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit: der Quotient $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ ist 4.47, gegen 4 bei der m-Verbindung. Die Einwirkung von Chlornatrium auf die Geschwindigkeit wurde bei der p-Verbindung nicht untersucht.

3. o-Hydroxylaminobenzolsulfosäure,



Bei den Versuchen mit dieser Säure, deren Lösungen in gleicher Weise, wie die der Isomeren bereitet wurden, ergaben sich verschiedene Unregelmäßigkeiten.

Bei der o-Hydroxylaminobenzolsulfosäure tritt die eigentümliche Erscheinung auf, daß die Geschwindigkeitskonstante von der Konzentration der Säure abhängig ist, daß also die Gleichung für Reaktionen zweiter Ordnung nicht unbedingt gilt. Dies geht für die Lösungen mit 1.0 norm. Salzsäure aus den Reihen 68, 69 und 70 einerseits, den Reihen 71 und 72 anderseits hervor, für Lösungen mit 2.0 norm. Salzsäure zeigt dies der Vergleich der Reihen 75 und 76. Die konzentriertern Reaktionsmischungen werden im Verhältnis langsamer reduziert, als die verdünntern. Es ist schwer, einen Grund für diese Erscheinung

anzugeben; denn die Dissociationsverhältnisse, elektrolytische wie event. hydrolytische, können bei dem großen Überschuß an Salzsäure von der Konzentration der Hydroxylaminosulfosäure nur sehr wenig abhängig sein. Jedenfalls zeigt es sich, daß die Geschwindigkeitskonstante (1.5 im Mittel für die stärkern, 1.83 für die schwächern Lösungen) die höchste ist, die sich bei den drei Sulfosäuren findet, während o-Nitrobenzolsulfosäure von allen Isomeren am langsamsten reduziert wird.

Hinsichtlich des Proportionalitätsgesetzes ergibt sich für die Versuche mit Salzsäure, daß die Reduktionsgeschwindigkeit bei einer Salzsäurekonzentration 0.5 sehr viel kleiner ist, als berechnet wurde. Dies tritt hier noch viel deutlicher auf, als bei den Isomeren, indem das Verhältnis :

$$\frac{K\,1.0}{K\,0.5} = \frac{1.53}{0.437} = 3.50$$

von dem berechneten 2 sehr bedeutend abweicht. Hält man die weitern Konstanten für stärkere Lösungen zusammen, so zeigt sich recht gute Übereinstimmung, wie die Werte 1.5, 2.23 und 3.04 für die Salzsäurekonzentration 1.0, 1.5 und 2.0 beweisen. Auch bei den schwächeren Konzentrationen der Hydroxylaminoverbindung stimmen die Werte 1.83 und 3.82 für 1.0 und 2.0 norm. Salzsäure recht gut überein. Bei den Versuchen mit Zinnbromür und Bromwasserstoff zeigt sich wieder die Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante: das Verhältnis $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ ist hier $\frac{5.16}{1.5} = 3.44$,

also etwas, aber nicht viel kleiner, als bei den m- und p-Verbindungen. Die Proportionalität zwischen Geschwindigkeitskonstante und Bromwasserstoffkonzentration ist hier noch mehr verwischt, als die zwischen der Konstante und der Salzsäurekonzentration. Das Verhältnis der Konstanten für 0.5 und 1.0 norm. Säure ist hier 3.87 (Tabelle 77 und 78); aber auch bei den stärkern Säurekonzentrationen steigt die Geschwindigkeitskonstante viel schneller an, als der einfachen Proportionalität entspricht, wie die Werte 5.16, 10.24 und 13.55 für die Säurekonzentrationen 1.0, 1.5 und 2.0 zeigen. Der Einfluß des Zusatzes von neutralen Salzen wurde bei dieser Verbindung nicht studiert.

Tabelle 68.

Hydroxylamino = 0.028525 norm. $SnCl_2$ = 0.021625 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 10.81 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.86	1.51
11	7.22	1.50
19	5.78	1.46
26	4.88	1.44
35	4.00	1.43
50	2.98	1.43
65	2.37	1.39
	K im Mittel	1.45

Tabelle 69.

Hydroxylamino = 0.025 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.30	1.55
15	7.02	1.51
30	4.88	1.60
45	3.70	1.61
60	2.95	1.61
93	1.98	1.61
	K im Mittel	1.58

Tabelle 70.

Hydroxylamino = 0.02685 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.15	1.58
10	7.82	1.52
18	6.22	1.53
29	4.80	1.53
43	3.65	1.52
66	2.50	1.53
	K im Mittel	1.53

Tabelle 71.

Hydroxylamino = 0.012331 norm. $SnCl_2$ = 0.010813 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm entsprechen 10.81 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
6	9.30	(2.19)
15	7.99	1.88
25	6.79	1.86
36	5.82	1.84
48	5.00	1.84
65	4.10	1.86
90	3.18	1.90
	K im Mittel	1.86

Tabelle 72.

Hydroxylamino = 0.012687 norm. $SnCl_2$ = 0.011125 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	8.95	1.91
20	7.47	1.88
36	6.00	1.79
50	5.11	1.74
76	3.90	1.75
115	2.80	1.74
	K im Mittel	1.80

Tabelle 73.

Hydroxylamino = 0.026125 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	10.01	0.423
20	9.05	0.431
35	7.87	0.441
61	6.36	0.446
90	5.22	0.445
150	3.76	0.439
	K im Mittel	0.437

Tabelle 74.

Hydroxylamino = 0.02534 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.66	2.27
9	7.31	2.22
15	5.91	2.20
22	4.78	2.21
30	3.88	2.23
41	3.02	2.23
59	2.21	2.23
	K im Mittel	2.23

Tabelle 75.

Hydroxylamino = 0.024 norm. $SnCl_2$ = 0.0225 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
4	8.60	3.03
8	6.98	3.03
13	5.65	3.00
20	4.40	3.02
29	3.35	3.08
44	2.41	3.04
65	1.76	3.08
		K im Mittel 3.04

Tabelle 76.

Hydroxylamino = 0.014362 norm. $SnCl_2$ = 0.011125 norm. HCl = 2.0 norm. 50 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
6	8.28	3.83
12	6.48	3.85
18	5.30	3.79
30.	3.75	3.78
46	2.52	3.83
63	1.78	3.83
97	0.98	3.82
		K im Mittel 3.82

Tabelle 77.

Hydroxylamino = 0.0251 norm. $SnBr_2$ = 0.020 norm. HBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 10.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
4	6.45	5.20
7	4.99	5.20
11	3.73	5.24
15	3.03	5.01
20	2.20	5.15
30	1.43	5.21
40	1.00	5.10
	K im Mittel	5.16

Tabelle 78.

Hydroxylamino = 0.02484 norm. $SnBr_2$ = 0.02 norm. HBr = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 10 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.55	1.34
10	7.46	1.33
20	5.85	1.34
30	4.75	1.34
45	3.70	1.32
57	3.10	1.31
88	2.05	1.32
	K im Mittel	1.33

Tabelle 79.

Hydroxylamino = 0.02829 norm. $SnBr_2$ = 0.024 norm. HBr = 1.5 norm. 25 ccm entsprechen 12 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
2	7.50	10.21
4	5.28	10.33
7	3.60	10.12
10	2.60	10.21
15	1.67	10.30
20	1.15	10.37
	K im Mittel	10.25

Tabelle 80.

Hydroxylamino = 0.027975 norm. $SnBr_2$ = 0.024 norm. HBr = 1.5 norm. 25.0 ccm entsprechen 12.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
3	6.20	10.30
6	4.11	10.04
9	2.93	10.14
12	2.17	10.38
15	1.79	10.05
24	0.92	10.44
	K im Mittel	10.23

Tabelle 81.

Hydroxylamino = 0.027275 norm. $SnBr_2$ = 0.024 norm. HBr = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 12.0 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
2	6.70	13.90
4	4.61	13.47
6	3.33	13.87
9	2.43	13.16
13	1.63	13.35
19	1.00	13.55
	K im Mittel	13.55

4. Hydroxylaminotoluolsulfosäure,

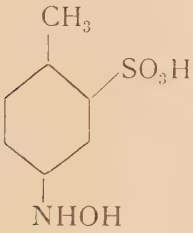


Tabelle 82.

Hydroxylamino = 0.028488 norm. $SnCl_2$ = 0.021625 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 10.81 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.65	1.70
10	7.15	1.69
18	5.52	1.68
28	4.20	1.67
40	3.13	1.69
61	2.05	1.69
	K im Mittel	1.69

Tabelle 83.

Hydroxylamino = 0.0309 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	8.80	1.65
10	7.25	1.61
18	5.50	1.62
27	4.25	1.61
37	3.20	1.55
53	2.25	1.62
75	1.43	1.64
	K im Mittel	1.63

Tabelle 84.

Hydroxylamino = 0.014625 norm. $SnCl_2$ = 0.0108125 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm entsprechen 10.81 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	8.52	1.78
18	7.30	1.73
28	6.12	1.71
42	4.88	1.72
60	3.79	1.72
85	2.75	1.76
110	2.12	1 74
	K im Mittel	1.74

Tabelle 85.

Hydroxylamino = 0.01478 norm. $SnCl_2$ = 0.011125 norm. HCl = 1.0 norm. 50 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	8.80	1.74
20	7.22	1.72
36	5.58	1.67
58	4.02	1.71
80	3.07	1.71
112	2.15	1.73
151	1.45	1.72
		K im Mittel 1.71

Tabelle 86.

Hydroxylamino = 0.03035 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	8.86	0.815
20	7.17	0.848
32	5.67	0.882
46	4.52	0.884
67	3.36	0.885
92	2.48	0.883
142	1.46	0.882
		K im Mittel 0.877

Tabelle 87.

Hydroxylamino = 0.0307 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
10	8.60	0.920
20	7.00	0.889
30	5.73	0.909
45	4.46	0.908
60	3.59	0.900
80	2.70	0.917
110	1.93	1.901
	K im Mittel	0.906

Tabelle 88.

Hydroxylamino = 0.02994 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
9	7.05	2.00
15	5.41	2.08
20	4.52	2.07
27	3.68	2.01
37	2.79	2.00
49	2.05	2.01
66	1.41	2.01
	K im Mittel	2.02

Tabelle 89.

Hydroxylamino = 0.02959 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 2.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	7.90	2.44
9	6.35	2.49
14	5.02	2.50
19	4.06	2.53
26	3.18	2.49
33	2.53	2.50
48	1.64	2.51
		K im Mittel 2.49

Tabelle 90.

Hydroxylamino = 0.029325 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. NaCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.43	1.22
11	7.80	1.26
20	6.10	1.28
30	4.82	1.29
44	3.65	1.29
62	2.70	1.28
90	1.80	1.27
		K im Mittel 1.27

Tabelle 91.

Hydroxylamino = 0.031063 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 0.5 norm. NaCl = 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.22	1.29
10	7.73	1.33
20	5.65	1.38
30	4.27	1.38
43	3.28	1.37
61	2.31	1.36
88	1.46	1.36
	K im Mittel	1.35

Tabelle 92.

Hydroxylamino = 0.0311 norm. $SnCl_2$ = 00.2225 norm. HCl = 0.5 norm. NaCl 0.5 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
5	9.22	1.29
10	7.71	1.34
21	5.62	1.32
31	4.30	1.36
46	3.09	1.36
62	2.29	1.35
85	1.52	1.37
	K im Mittel	1.34

Tabelle 93.

Hydroxylamino = 0.03086 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
4	8.52	2.38
8	6.79	2.38
13	5.29	2.40
20	4.01	2.34
30	2.78	2.36
45	1.73	2.38
60	1.12	2.32
	K im Mittel	2.37

Tabelle 94.

Hydroxylamino = 0.02956 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
4	8.76	2.21
8	7.08	2.26
13	5.63	2.38
20	4.24	2.31
30	3.07	2.28
45	2.00	2.30
61	1.40	2.24
	K im Mittel	2.27

Tabelle 95.

Hydroxylamino = 0.02985 norm. $SnCl_2$ = 0.02225 norm. HCl = 1.0 norm. NaCl = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.125 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
1	8.60	2.37
8	6.91	2.38
13	5.46	2.37
20	3.93	2.37
32	2.74	2.37
48	1.75	2.36
64	1.15	2.35
	K im Mittel	2.37

Tabelle 96.

Hydroxylamino = 0.031113 norm. $SnBr_2$ = 0.02255 norm. HBr = 1.0 norm. 25 ccm entsprechen 11.275 ccm $^1/_{10}$ norm. Jod.

t in Minuten	b—x	K
2	7.89	6.52
5	5.08	6.76
8	3.61	6.72
12	2.45	6.68
17	1.62	6.67
22	1.05	6.92
	K im Mittel	6.71

Bei der Hydroxylaminotoluolsulfosäure tritt die Abhängigkeit der Konstanten von der Konzentration des zu reduzierenden Stoffes, wie sie bei der o-Hydroxylaminobenzolsulfosäure beobachtet wurde, viel schwächer hervor.

Man kann als Geschwindigkeitskonstante für 1 norm. Salzsäure den Mittelwert der Tabellen 82—85 annehmen, d. i. **1.69.** Demnach hat die Säure eine sehr hohe Reduktionsgeschwindigkeit im Vergleich mit dem m- und dem p-Benzolderivat, während die entsprechende Nitroverbindung viel langsamer reduziert wird, als die korrespondierenden Sulfosäuren des Nitrobenzols. Nach Goldschmidt und Ingebrechtsen ist die Stunden-Konstante der Nitrotoluolsulfosäure 0.86. Man sieht daraus wieder deutlich, daß die für die Nitroverbindung geltenden Geschwindigkeitsverhältnisse für die Hydroxylaminokörper nicht verbindlich sind, obgleich das reduzierende Agens ein und dasselbe ist. Das Proportionalitätsgesetz findet sich hier nicht erfüllt; die Abweichung liegt aber in der entgegengesetzten Richtung, als sonst meist beobachtet wurde; die Geschwindigkeit steigt nämlich langsamer an, als die Säurekonzentration, wie aus folgender Zusammenstellung deutlich hervorgeht:

Normalität der HCl :	0.5.	1.0.	1.5.	2.0
K :	0.891.	1.69.	2.02.	2.49.

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, daß mit wachsendem Säurezusatz ein Dissociationsvorgang zurückgedrängt wird, wobei die Dissociationsprodukte als die aktiven Stoffe bei dem Reduktions-

vorgang anzusehen waren. Man muß sich vor Augen halten, daß die Hydroxylaminosulfosäuren amphotere Elektrolyte sind, und daß aller Analogie nach der basische Charakter der Gruppe NHOH durch die in p-Stellung befindliche Methylgruppe im Verhältnis zu den nicht methylierten Verbindungen verstärkt sein muß. Dieser Hypothese, daß eine Salzbildung die Ursache der Abnormität des Salzsäureeinflusses sei, steht aber das gleichfalls ungewöhnliche Verhalten der Hydroxylaminotoluolsulfosäure gegen Chlornatrium entgegen. Ein Chlornatriumzusatz müßte, wenn obige Hypothese richtig wäre, die Reduktionsgeschwindigkeit stärker erhöhen, als Zusatz von Salzsäure; denn während Chlornatrium die Konzentration des Ions $SnCl_3'$ in gleicher Weise wie Salzsäure vergrößert, könnte es hinsichtlich der Salzbildung keinen wesentlichen Einfluß ausüben. Im Gegensatz dazu zeigen aber die Versuchsreihen 90—95, daß Chlornatrium die Reduktionsgeschwindigkeit nicht so stark beeinflußt, wie Salzsäure in äquivalenter Konzentration. Es ist noch nicht gelungen, eine befriedigende Erklärung für diese Erscheinungen zu finden.

Was die Reduktion mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure anbelangt, so zeigt es sich, daß der Quotient $\frac{K_{Br}}{K_{Cl}}$ wieder ca. 4 beträgt, wie bei m- und p-Hydroxylaminobenzolsulfosäure.

Zusammenfassung der erhaltenen Resultate.

1. m- und o-Nitrophenol, sowie m-Nitrobenzaldehyd verhalten sich bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in reaktionskinetischer Hinsicht genau so, wie es nach den Angaben von Goldschmidt und Ingebrechtsen über die Reaktionskinetik derartiger Reduktionsprozesse zu erwarten war. Die Reaktion ist hinsichtlich der Konzentration des Nitrokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Salzsäurekonzentration.

2. o- und p-Nitrobenzolsulfosäure, sowie o-Nitrobenzaldehyd verhalten sich insofern abweichend, als bei größerer Salzsäurekonzentration die Reaktionsgeschwindigkeit stärker zunimmt, als der einfachen Proportionalität entspricht. Die Ursache dieser Abweichung ließ sich trotz verschiedener, in dieser Richtung angestellter Versuche nicht mit Sicherheit ermitteln.

3. o-Nitrobenzaldehyd reagiert nicht mit drei, sondern nur mit zwei Molekülen Zinnchlorür und liefert als Reaktionsprodukt Anthranil.

4. Versuche mit m-Nitrobenzolsulfosäure ergaben, daß die Reduktionsgeschwindigkeit nicht wesentlich geändert wird, wenn man einen Teil der Salzsäure durch Chlornatrium oder Chlorbaryum ersetzt.

o-Nitrobenzaldehyd verhält sich in gleicher Weise. Bei o-Nitranilin wirkt Kochsalzzusatz zwar auch beschleunigend, aber nicht in gleichem Maße, wie ein äquivalenter Salzsäurezusatz. Dieses exzeptionelle Verhalten findet seine Erklärung darin, daß, wie schon früher gezeigt wurde, o-Nitranilin zum Teil als solches, zum Teil als salzsaures Salz in den Reduktionsmischungen enthalten ist, und daß es überwiegend die Reduktionsgeschwindigkeit dieses letztern Anteils ist, welche gemessen wird. — Die Versuche über den Einfluß der Metallchloride beweisen, daß das Ion $SnCl_3'$ bei der Zinnchlorürreduktion als der reagierende Stoff anzusehen ist.

5. Durch Reduktion der Lösungen der Salze der drei Nitrobenzolsulfosäuren und der Nitrotoluolsulfosäure mit Zinkstaub und etwas Essigsäure ließen sich Lösungen der Salze der entsprechenden Hydroxylaminosulfosäuren erhalten. Diese können durch Oxydation mit Jod-Jodkaliumlösung in die Salze der betreffenden Nitrosobenzol- resp. Nitrosotoluolsulfosäuren übergeführt werden.

6. Die so erhaltenen Nitrosoverbindungen werden durch Zinnchlorür und Salzsäure mit unendlich großer Geschwindigkeit zu den entsprechenden Hydroxylaminoverbindungen reduziert.

7. Die Reduktion der erwähnten Hydroxylaminoverbindungen durch Zinnchlorür und Salzsäure geht mit einer zwar großen, aber doch meßbaren Geschwindigkeit vor sich. Die Reaktion ist hinsichtlich des Hydroxylaminokörpers und des Zinnchlorürs von zweiter Ordnung, Vergrößerung der Säurekonzen-

tration vergrößert auch die Geschwindigkeit der Reduktion, doch besteht nicht in allen Fällen Proportionalität zwischen diesen beiden Größen. Auch bei dieser Reduktion läßt sich die freie Säure zum Teil durch Metallchloride ersetzen, doch ist nicht immer die beschleunigende Wirkung der letztern so groß, wie die der freien Säure. Ersetzt man bei der Reduktion der Hydroxylaminoverbindungen Zinnchlorür und Chlorwasserstoff durch Zinnbromür und Bromwasserstoff, so wird die Reduktionsgeschwindigkeit auf ungefähr den vierfachen Wert gesteigert, während die analoge Variation bei der Reduktion der Nitrokörper eine Steigerung der Geschwindigkeit um das Achtfache hervorbringt. Alle diese Beobachtungen führen zu dem Schluß, daß auch die Reduktion der Hydroxylaminoverbindungen der Hauptsache nach durch die Ionen $SnCl_3'$, resp. $SnBr_3'$ bewirkt wird.

8. Es ist der Beweis erbracht, daß die Reduktion in saurer Lösung nach dem Haber'schen Reduktionsschema :

$$R.NO_2 \longrightarrow R.NO \longrightarrow R.NHOH \longrightarrow R.NH_2$$

vor sich geht.

Lebenslauf.

Am 18. August 1880 wurde ich, Einar Sunde, zu Fredrikstad in Norwegen geboren, als Sohn des Schiffskapitäns Anton Hansen und seiner Ehefrau Laura, geborene Sunde. Am 12. Dezember 1900 wurde mir durch ein Königl. Reskript gestattet, an Stelle des Namens Hansen den Namen Sunde zu führen. Meine Schulbildung erhielt ich in der Höheren Lateinschule in Drammen, die ich 1896 nach Absolvierung des I. staatlichen Examens verließ.

Sodann widmete ich mich der Apothekerlaufbahn, und bestand 1900 die erste pharmazeutische Prüfung. Ich bezog nun die Universität Christiania und legte dort im Juni 1902 das Apothekerstaatsexamen ab.

Nachdem ich darauf 2 Jahre hindurch in der pharmazeutischen Praxis tätig gewesen war, war ich während $2\,^1/_2$ Semestern Assistent am Chemischen Laboratorium der Universität Christiania und bezog schließlich für 2 Semester die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich am 19. Juli 1906 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Ich besuchte die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren :

Bödtker, Dedichen, Goldschmidt, G. Hansen, Hiortdahl, Poulsson und Wille in Christiania; Baumhauer, Bistrzycki, Gockel und v. Kowalski in Freiburg.

Allen diesen hoch verehrten Lehrern bin ich stets zu größtem Dank verpflichtet.

Außer der Abhandlung, welche ich als Dissertation einreichte, habe ich gemeinsam mit Herrn Professor Dr. H. Goldschmidt veröffentlicht :

1. Esterverseifung in heterogenen Systemen, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 430-33, (1905).

2. Über Esterbildung, Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft **39**, 711-25, (1906).

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.